Zum Molekularzustand von Flüssigkeiten und Lösungen

Inaugural-Dissertation

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ernst Kröber
aus Leipzig

Leipzig, 1914
Druck von C. Schröter, Leipzig

Zum Molekularzustand von Flüssigkeiten und Lösungen

Inaugural-Dissertation

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

vorgelegt von

Ernst Kröber
aus Leipzig

Leipzig, 1914
Druck von C. Schröter, Leipzig

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Des Coudres und Le Blanc.

Der Prokanzellar Kirchner.

Leipzig, den 17. Januar 1914.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547026_0017

Einleitung.

In der Arbeit Mühlenbeins*) „Über die innere Reibung von Nichtelektrolyten“ wurde die Vergleichbarkeit von Lösungen, die inbezug auf den gelösten Stoff äquimolekular sind, hinsichtlich der Reibung untersucht. Es wurde nach den Mengen des Lösungsmittels gefragt, die in solchen Lösungen enthalten sind, d. h. nach dem Gewicht eines Liters Lösung minus dem Gewicht des darin enthaltenen gelösten Stoffes. Die Untersuchung erstreckte sich auf doppelt- bis $^1/_8$-normale Lösungen, deren innere Reibung bestimmt wurde. Mühlenbein fand, daß in den inbezug auf den gelösten Stoff äquimolekularen Lösungen die Menge des Lösungsmittels gleich ist oder wenigstens nur innerhalb enger Grenzen schwankt. Für $^1/_8$-molekulare Lösungen mit Benzol als Lösungsmittel fand er die Menge des in den verschiedenen Lösungen enthaltenen Benzols zu etwa 864 g im Liter mit einer größten Abweichung von 0,3 % vom Mittelwert, für die $^1/_1$ molekularen Lösungen erhielt er 784 g Benzol und eine größte Abweichung von 2 % von diesem Mittelwert.

Auf Anregung von Herrn Professor Dr. J. Wagner habe ich die von Mühlenbein nur nebenbei vorgenommenen Untersuchungen weiter ausgedehnt und zum Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen und Überlegungen gemacht.

Auf Grund der Ergebnisse von Mühlenbein gewann es den Anschein, als ob in einem bestimmten Lösungsmittel gleiche Anzahlen von Molen verschiedener Stoffe immer gleiche Mole des Lösungsmittels ersetzen. Es fragt sich, wie weit sich dies be-

*) Diss. Cöthen 1901.

stätigt oder wie weit Abweichungen davon stattfinden. Es ist ersichtlich, daß bei dem Bestehen dieser Gesetzmäßigkeit eine einfache Molekulargewichtsbestimmung gegeben wäre, die auch dann noch von Nutzen sein könnte, wenn die Gesetzmäßigkeit nur angenähert gelten würde.

Diese Frage wird im ersten Teile der vorliegenden Arbeit behandelt durch Untersuchung von gleichmolekularen Lösungen.

Im zweiten Teile sind die Volumänderungen beim Lösungsvorgang, welche gleichfalls aus dem auf Grund der experimentellen Ergebnisse berechneten Zahlenmaterial hervorgehen, Gegenstand der Besprechung.

1. Teil.

Experimentelles.

Es wurden die Dichten einer großen Anzahl von flüssigen und festen Stoffen bestimmt. Außerdem wurden die Dichten der Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten, von festen Stoffen in Flüssigkeiten und schließlich in geringem Umfang auch von festen Stoffen in festen untersucht.

Für die Dichtebestimmung bei konstanter Temperatur wurde ein kleines pyknometerartiges Glasgefäß benutzt, dessen Inhalt etwa 2,5 cm betrug. Der obere Teil dieses Gefäßes bildete einen 5 cm langen Hals mit einem Durchmesser von etwa 5 mm. Dieser Hals war mit einer Millimeterteilung versehen. Dadurch wurde es möglich, für jede Füllung, die die Teilung erreichte, nach Eichung des Gefäßes das Volumen zu bestimmen. Es war nur noch nötig jedesmal, wenn es sich um Lösungen handelte, bei denen ein Schütteln und somit ein Benetzen der Gefäßwand oberhalb des Meniskus unvermeidlich war, eine Korrektur anzubringen. Diese Korrektur konnte durch vorhergehende Kontrollversuche mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Es mußten zu dem abgelesenen Meniskusstand je nach dem Stand 0,2 bis 0,4 Teilstriche addiert werden, wobei der Fehler höchstens $\pm$ 0,1 Teilstriche betrug. Die Unsicherheit der Meniskusablesung betrug ebenfalls $\pm$ 0,1 Teilstriche, was in der Volumbestimmung einem Fehler von $\pm$ 0,002 ccm entsprach. Da durch die Benetzung der Gefäßwand, wie eben gesagt, etwa ein gleicher Fehler verursacht wurde, so konnte der Fehler in der Volumbestimmung ungünstigenfalls $\pm$ 0,004 ccm betragen.

Als konstante Temperatur wurde 25° gewählt. Das Bad wurde auf dieser Temperatur bis auf Abweichungen von $\pm$ 0,2° erhalten.

Gewogen wurde bis auf Milligramm genau.

Die Wahl eines kleinen Pyknometers machte sich nötig, um zu einer allgemeinen Orientierung ohne allzugroßen Substanzverbrauch eine möglichst große Zahl von Untersuchungen vornehmen zu können, besonders bei Untersuchung von Lösungen verschiedener Konzentration.

Die besondere Form des Pyknometers erwies sich nützlich bei Bestimmung der Dichte von Mischungen oder Lösungen bestimmter Konzentration. Die Mischung oder Lösung konnte in jedem Falle, mochte es sich um Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten oder von festen Stoffen in flüssigen handeln, in dem Pyknometer selbst vorgenommen werden, da der breite Hals sowohl ein bequemes Einbringen der betreffenden Substanzen als auch ein leichtes Vermischen oder Lösen durch Schütteln ermöglichte. Der Anteil der einzelnen Komponenten wurde einfach dadurch bestimmt, daß zunächst das Lösungsmittel eingebracht und gewogen wurde, und dann der zu lösende Stoff zugesetzt und das Gefäß abermals gewogen wurde. Die Zeit, während der das Gefäß zum Einbringen der zu lösenden Substanz geöffnet wurde, war so kurz, daß selbst bei den am meisten flüchtigen Stoffen von dem zuerst eingebrachten und bereits gewogenen Lösungsmittel so wenig verdampfte, daß dies vernachlässigt werden konnte. Dies wurde durch besondere Kontrollversuche festgestellt. So verdampften z. B. bei 25° aus dem offenen Gefäß, daß bis zum obersten Teilstrich gefüllt war, folgende Mengen während einer Minute:

Substanz	Gramm
Benzol	0,00026
Ameisensaures Methyl .	0,0022
Essigsaures Methyl . .	0,00051
Essigsaures Äthyl . .	0,00022
Buttersaures Propyl . .	0,00012
Aceton	0,00063
Hexan	0,00038
Äthylenbromid . . .	0,000073
Oleïnsaures Äthyl . .	0,000013

Es brauchte also im wesentlichen nur beim ameisensauren Methyl der Verdampfung Rechnung getragen zu werden. Bei den meisten übrigen Stoffen fallen die verursachten Fehler weit unter die übrigen. Da alles weitere, Schütteln und Wägen der Lösung, in dem Gefäß selbst vorgenommen wurde, so wurde jeder andere Fehler durch Verdampfen oder sonstigen Stoffverlust ausgeschlossen. Es war also leicht möglich, Lösungen von bekannter Konzentration zu erhalten.

Zur Bestimmung der Dichte von festen Stoffen wurde die Schwebemethode angewendet. Die Herstellung des geeigneten Gemisches, in welchem der feste Stoff zum Schweben gebracht werden sollte, wurde ebenfalls in dem oben beschriebenen Gefäß vorgenommen. Es wurde auch versucht, die Dichte in der Weise zu bestimmen, daß der feste Stoff in demselben Gefäß geschmolzen wurde und nach dem Erstarren der Masse das Volumen durch Meniskusablesung an der Skala bestimmt wurde. Jedoch ist der erstarrte Stoff meist undurchsichtig und der Meniskus unregelmäßig, sodaß die Ablesung sehr unsicher ist. Allerdings boten sich auch bei der Dichtebestimmung mittels der Schwebemethode wegen der großen Löslichkeit der untersuchten organischen Stoffe wie Azobenzol, Naphtalin, Phenanthren große Schwierigkeiten. Es bilden sich auf- oder absteigende Schlieren, die das Schweben beeinflussen. Ich kam am besten dadurch zum Ziel, daß ich zunächst eine Mischung von annähernd dem spezifischen Gewicht des festen Stoffes herstellte, dann den betreffenden Stoff bis zur Sättigung löste und schließlich einen Überschuß von festem Stoff in der üblichen Weise zum Schweben brachte, wobei ich immer darauf achtete, eine möglichst konzentrierte Lösung zu haben.

Da der Fehler in der Volumbestimmung, wie oben gezeigt etwa $\pm$ 0,004 ccm betrug und Mengen von 1,5 bis 2 ccm angewendet wurden, so betrug der Fehler in der Dichtebestimmung bei Flüssigkeiten $\pm$ 0,2 bis $\pm$ 0,3 %. Bei festen Stoffen wurde der Fehler infolge der Schwierigkeit, den Moment des Schwebens

festzustellen, etwas größer; er betrug auf Grund von Parallelbestimmungen ± 0,5 %. Es ist zu beachten, daß die angestrebte Genauigkeit bestimmt wurde durch die Aufgabe, die in der Einleitung gestellte Frage zu entscheiden, und somit durch die Hoffnung, zu einer Methode der Molekulargewichtsbestimmung zu gelangen. Für diesen Zweck aber stellt sich die erzielte Genauigkeit als vollständig genügend heraus, da ja für die meisten Zwecke die Kenntnis des Molekulargewichtes bis auf einige Prozent ausreicht.

Für die Bestimmung der Dichten bei verschiedenen Temperaturen wurde ein Landolt'sches Pyknometer verwendet, welches 28,667 ccm faßte. Die Temperatur wurde bis auf ± 0,04° konstant gehalten; sie wurde zwischen 15° und 60° variiert. Natürlich mußte bei Verwendung des Landolt'schen Pyknometers die Bereitung der Lösung in einem anderen Gefäß vorgenommen werden und erst dann das Pyknometer mit der fertigen Lösung gefüllt werden. Die Unsicherheit, die hierdurch in der Kenntnis der Konzentration der Lösung durch Verdunsten von Lösungsmitteln entsteht, ist nicht von Belang, da für die zu untersuchende Frage nicht so sehr eine genau bekannte Konzentration notwendig ist als eine für alle Temperaturen gleiche. Dies letztere aber wird leicht erreicht, dadurch daß mit einer und derselben Füllung die Dichte für jede Temperatur bestimmt werden kann, wenn man das Pyknometer bei der niedrigsten Temperatur füllt und wägt und dann dasselbe Verfahren bei höheren und höheren Temperaturen wiederholt.

Die verwendeten Präparate wurden mit wenigen Ausnahmen von Kahlbaum bezogen. Die flüssigen Präparate wurden einer Destillation unterworfen und die konstant siedenden Anteile verwendet. Die festen Stoffe wurden unmittelbar so verwendet, wie sie geliefert wurden.

Die Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig auf Anregung und unter experimenteller

Leitung des Herrn Professor Dr. J. Wagner ausgeführt. Ich spreche Herrn Professor Wagner auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus.

Berechnung.

Bei Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten konnten leicht Lösungen beliebiger Konzentration erhalten werden, da nur teilweise mischbare Flüssigkeiten ausgeschlossen wurden. Es lagen daher stets für die Interpolation der Dichten der normalen Lösungen geeignete Werte vor. Bei festen Stoffen dagegen konnten in der Mehrzahl der Fälle die Dichten der normalen Lösungen nur durch Extrapolation gewonnen werden. Die hier durch Interpolation gewonnenen Dichten sind in den folgenden Tabellen besonders gekennzeichnet.

Ist d die Dichte der normalen Lösung, so ist $d \cdot 1000$ das Gewicht eines Liters der Lösung. Ist nun ferner P das Gewicht der darin enthaltenen Menge des Lösungsmittels und M_2 das Molekulargewicht des darin gelösten Stoffes, so ist

$$P + M_2 = d \cdot 1000$$
$$P = d \cdot 1000 - M_2$$

Es ergiebt sich also das Gewicht p des verdrängten Lösungsmittels, wenn die Dichte des Lösungsmittels d_1 ist:

$$p = d_1 \cdot 1000 - (d \cdot 1000 - M_2)$$
$$p = (d_1 - d)\ 1000 + M_2$$

Die Zahl der verdrängten Mole des Lösungsmittels ist daher

1) $$m = \frac{(d_1 - d)\ 1000 + M_2}{M_1},$$

wobei M_1 das Molekulargewicht des Lösungsmittels im gasförmigen Zustand ist.

Unter der Voraussetzung, daß bei dem Lösungsvorgang eine

Volumänderung, Kontraktion oder Dilatation, nicht stattfände, wäre das Volumen des Moles des gelösten Stoffes, das ich zusetze, um eine normale Lösung zu erhalten, gleich dem Volumen der ersetzten Menge des Lösungsmittels. In diesem Falle würde die durch Gleichung (1) bestimmte Zahl m übereinstimmen mit der Zahl, die man auf folgende Weise erhält: Man berechnet die Anzahl der Mole des Lösungsmittels, welche in dem Volumen je eines Moles der gelösten Stoffe enthalten sind. Das Volumen eines Moles des gelösten Stoffes ist $\frac{M_2}{d_2}$, wenn d_2 die Dichte des gelösten Stoffes ist. Das Volumen eines Moles des Lösungsmittels ist $\frac{M_1}{d_1}$. Es ersetzt also ein Mol des gelösten Stoffes

$$m' = \frac{M_2}{d_2} : \frac{M_1}{d_1} = \frac{d_1 \cdot M_2}{d_2 \cdot M_1} \text{ Mole}$$

des Lösungsmittels. Diese Zahl m' drückt also das Verhältnis der Molekularvolumina von gelöstem Stoff und Lösungsmittel aus.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die eben abgeleiteten Zahlen und sind in folgender Weise angelegt.

In den Tabellen 3 bis 15, 32 bis 36 und 48 bis 69 ist über jeder einzelnen Tabelle der Stoff angegeben, der als Lösungsmittel verwendet ist, in den Tabellen 16 bis 31, 37 bis 47 und 70 bis 73 dagegen ist der über der Tabelle angegebene Stoff der gelöste Stoff und die in der ersten Kolonne angegebenen Stoffe sind die Lösungsmittel.

Es bedeuten in den folgenden Tabellen:

- d die Dichte der normalen Lösung,
- P die im Liter dieser Lösung enthaltene Menge des Lösungsmittels,
- p die von einem Mole des gelösten Stoffes verdrängte Menge des Lösungsmittels,
- m die Zahl der Mole des ersetzten Lösungsmittels,

m' das Verhältnis der Molekularvolumina von gelöstem Stoff und Lösungsmittel,

M_1 das Molekulargewicht des Lösungsmittels,

M_2 das Molekulargewicht des gelösten Stoffes.

Die Zahlen sind im allgemeinen so angegeben, daß die letzte Stelle oder bei Dezimalbrüchen die vorletzte Dezimale sicher ist. Bei den Zahlen m und m' beträgt der Fehler etwa $\pm$ 1 % bei den flüssigen gelösten Stoffen, bei den festen ist er etwas größer. Sind aber m und m' größer als 1, so ist bereits die zweite Dezimale nicht mehr ganz sicher. Trotzdem ist auch hier die dritte beibehalten. Einmal weil die Unsicherheit gerade etwa die Größe der Einheit der zweiten Dezimale hat und zweitens, weil später die Differenz von m und m' in Betracht gezogen wird, bei welcher der wahrscheinliche Fehler geringer ist, wenn man auch die dritte Dezimale verwendet. Bei den zum Vergleich beigesetzten Molekulargewichten sind der Übersichtlichkeit wegen die Dezimalstellen auf Einer abgerundet worden.

In einem Teile der Tabellen sind auch die Ergebnisse anderer Untersuchungen verwendet, soweit sie sich für den vorliegenden Zweck eigneten. Es wurden auch hier die Dichten der normalen Lösungen interpoliert, bezw. extrapoliert, da sie niemals selbst angegeben waren, und dann die obigen Umrechnungen vorgenommen. Es kommen in Betracht Arbeiten von Dan Tyrer, Brown, Linebarger, Dunstan, Schütt und Mühlenbein. Auf die einzelnen Arbeiten wird an den betreffenden Stellen hingewiesen werden.

Bei den nach Mühlenbein berechneten Tabellen ist jedoch nur m, die Zahl der verdrängten Mole des Lösungsmittels angegeben, diese aber nicht nur für die $^1/_1$ normale, sondern auch für die 2-, $^1/_2$-, $^1/_4$- und $^1/_8$-normale Lösung.

Zunächst folgen die Dichten bei 25°, die Siedepunkte und die Schmelzpunkte der reinen Stoffe, die von mir untersucht worden sind.

Tabelle 1.

Siedepunkte (K), Dichten bei 25° (d), Molekulargewichte (M) der flüssigen Stoffe.

Flüssiger Stoff	K	d	M
Benzol	80°	0,8722	78
Nitrobenzol	210°	1,199	123
Ameisensaures Methyl . .	32,5°	0,9666	60
Essigsaures Methyl . . .	56°	0,9253	74
Essigsaures Äthyl . . .	77°	0,8907	88
Essigsaures Amyl (iso) . .	139°	0,8634	130
Propionsaures Methyl . .	80°	0,9079	88
Propionsaures Äthyl . .	99°	0,8828	102
Buttersaures Methyl . . .	102°	0,8939	102
Buttersaures Äthyl . . .	120°	0,8728	116
Buttersaures Propyl . . .	143°	0,8669	130
Benzoesaures Methyl . .	199°	1,083	136
Äthylenbromid	131°	2,167	188
Chloressigsaures Äthyl . .	143°	1,144	123
Trichloressigsaures Äthyl .	164°	1,374	191
Acetessigsaures Äthyl . .	181°	1,024	130
Oleïnsaures Äthyl . . .	—	0,8671	310
Paraldehyd	124°	0,9875	132
Aceton	57°	0,7868	58
Hexan	71°	0,6833	86
Äthylalkohol	79°	0,7885	46
Äthyläther	35°	0,7082	74
Chloroform	61°	1,4489	120

Tabelle 2.

Siedepunkte (K), Schmelzpunkte (Sm), Molekulargewichte (M), Dichten bei 25° (d) der festen Stoffe.

Fester Stoff	Sm*)	K*)	d	M
Palmitinsäure	62°	über	1,007	256
Stearinsäure	69°	270°	0,9636	284
Phenanthren	99°	340°	1,179	178
Anthracen	213°	316°	—	178
Naphtalin	80°	218°	1,149	128
m-Dinitrobenzol	91°	297°	—	168
p-Dibrombenzol	89°	219°	2,220**)	236
Azobenzol	68°	295°	1,190	182

Tabelle 3.

Lösungsmittel: Benzol.

$M_1 = 78$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,8722	794	78	1,000	1,000	78	78
Ameisensaures Methyl	0,878	816	56	0,718	0,694	78	60
Essigsaures Methyl .	0,8759	802	70	0,897	0,894	78	74
Essigsaures Äthyl . .	0,8748	787	85	1,090	1,105	78	88
Essigsaures Amyl (iso)	0,8682	738	134	1,718	1,684	78	130
Propionsaures Methyl	0,8759	788	85	1,090	1,084	78	88
Propionsaures Äthyl	0,8729	771	102	1,308	1,292	78	102
Buttersaures Methyl .	0,8748	773	99	1,267	1,276	78	102
Buttersaures Äthyl .	0,8726	757	115	1,474	1,486	78	116
Buttersaures Propyl .	0,8713	741	131	1,680	1,677	78	130
Benzoesaures Methyl	0,8990	763	109	1,397	1,404	78	136
Chloressigsaures Äthyl	0,9018	779	93	1,192	1,198	78	123
Acetessigsaures Äthyl	0,8909	761	111	1,423	1,419	78	130
Trichloressigsaur. Äthyl	0,9418	750	122	1,562	1,558	78	192
Oleïnsaures Äthyl . .	0,870	560	312	4,000	3,996	78	310
Hexan	0,8410	761	111	1,423	1,407	78	86
Äthylenbromid . . .	0,9851	797	76	0.971	0,969	78	188
Nitrobenzol	0,908	786	87	1,126	1,147	78	123

*) Nach Beilstein. **) Dichte nach Beilstein.

Nach Linebarger*)

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Toluol	0,874	782	95	1,218	1,196	78	92
Äther	0,859	785	89	1,141	1,169	78	74
Chloroform	0,9248	805	71	0,914	0,904	78	119
Kohlenstofftetrachlorid	0,9457	792	85	1,090	1,086	78	154
Schwefelkohlenstoff .	0,898	822	55	0,705	0,677	78	76

Tabelle 4.

Lösungsmittel: Benzol.

Nach Dunstan.**)

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Äthylacetessigester .	0,892	733	141	1,807	1,811	78	158
Diäthylacetessigester .	0,891	706	168	2,154	2,156	78	186

Tabelle 5.

Lösungsmittel: Ameisensaures Methyl.

$M_1 = 60$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,9510	873	93	1,550	1,441	60	78
Ameisensaures Methyl	0,9666	907	60	1,000	1,000	60	60
Benzoesaures Methyl	0,9799	844	123	2,045	2,023	60	136
Chloressigsaures Äthyl	0,986	863	104	1,733	1,726	60	123
Acetessigsaures Äthyl	0,974	844	123	2,049	2,045	60	130
Trichloressigsaur. Äthyl	1,023	831	136	2,267	2,245	60	192
Äther	0,930	856	111	1,849	1,684	60	74
Hexan	0,923	837	130	2,166	2,028	60	86
Wasser	0,977	959	8	0,133	0,291	60	18
Oleinsaures Äthyl .	0,918	608	359	5,982	5.759	60	310

*) C. E. Linebarger, Über die spezifischen Gewichte von Mischungen normaler Flüssigkeiten. Amer. Chem. J. 18, S. 429–453, 1896.

**) Dunstan, Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen. Zeitschr. f. phys. Chem. 49, S. 590–596, 1904.

Tabelle 6.

Lösungsmittel: Essigsaures Äthyl.

$M_1 = 88$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,888	810	81	0,920	0,905	88	78
Ameisensaures Methyl	0,895	835	56	0,636	0,628	88	60
Essigsaures Methyl .	0,893	819	72	0,818	0,809	88	74
Essigsaures Äthyl . .	0,891	703	88	1,000	1,000	88	88
Benzoesaures Methyl	0,913	777	114	1,295	1,271	88	136
Chloressigsaures Äthyl	0,919	796	95	1,079	1,084	88	123
Trichloressigsaur. Äthyl	0,958	766	125	1,420	1,410	88	192
Hexan	0,863	777	114	1,294	1,274	88	86

Tabelle 7.

Lösungsmittel: Essigsaures Äthyl.

Nach Linebarger*)

$M_1 = 88$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Toluol	0,888	796	96	1,091	1,082	88	92
Nitrobenzol	0,928	805	87	0,989	1,042	88	123
Schwefelkohlenstoff .	0,912	836	56	0,637	0,612	88	76
Äthyljodid	0,976	820	72	0,841	0,758	88	156

Tabelle 8.

Lösungsmittel: Benzoesaures Methyl.

$M_1 = 136$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	1,066	988	95	0,699	0,712	136	78
Ameisensaures Methyl	1,076	1016	67	0,497	0,494	136	60
Benzoesaures Methyl .	1,083	947	136	1,000	1,000	136	136
Chloressigsaures Äthyl	1,096	973	110	0,809	0,843	136	123
Trichloressigsaur. Äthyl	1,121	929	154	1,132	1,110	136	192
Äthylenbromid . . .	1,178	990	93	0,684	0,690	136	188
Nitrobenzol	1,096	973	110	0,809	0,817	136	123

*) Siehe Seite 16.

Tabelle 9.

Lösungsmittel: Trichloressigsaures Äthyl.

$M_1 = 192$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	1,328	1250	124	0,648	0,642	192	78
Ameisensaures Methyl	1,347	1287	57	0,454	0,445	192	60
Essigsaures Äthyl . .	1,326	1238	136	0,710	0,709	192	88
Trichloressigsaur. Äthyl	1,374	1182	192	1,000	1,000	192	192
Äthylenbromid . . .	1,442	1254	120	0,627	0,622	192	188
Hexan	1,288	1202	172	0,898	0,903	192	86
Nitrobenzol	1,356	1233	141	0,737	0,736	192	123
Benzoesaures Methyl	1,331	1195	179	0,935	0,901	192	136

Tabelle 10.

Lösungsmittel: Chloressigsaures Äthyl.

$M_1 = 123$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	1,120	1042	102	0,833	0,835	123	78
Ameisensaures Methyl	1,134	1074	70	0,572	0,579	123	60
Essigsaures Methyl .	1,127	1053	89	0,723	0,746	123	74
Essigsaures Äthyl . .	1,120	1032	112	0,914	0,923	123	88
Essigsaures Amyl(iso).	1,100	970	174	1,420	1,406	123	130
Buttersaures Methyl .	1,114	1012	132	1,077	1,065	123	102
Buttersaures Propyl .	1,103	1973	171	1,396	1,400	123	130
Chloressigsaures Äthyl	1,144	1021	123	1,000	1,000	123	123
Benzoesaures Methyl	1,137	1001	143	1,168	1,199	123	136
Acetessigsaures Äthyl	1,120	990	154	1,257	1,185	123	130
Aceton	1,105	1047	97	0,792	0,688	123	58
Hexan	1,087	1001	143	1,168	1,175	123	86

Tabelle 11.

Lösungsmittel: Äthylenbromid.

$M_1 = 188$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	2,116	2038	138	0,735	0,683	188	78
Essigsaures Amyl(iso).	1,969	1839	328	1,747	1,737	188	130
Benzoesaures Methyl .	2,021	1891	276	1,470	1,449	188	136
Chloressigsaures Äthyl	2,056	1933	235	1,248	1,236	188	123
Acetessigsaures Äthyl	2,018	1888	279	1,486	1,464	188	130
Trichloressigsaur. Äthyl	2,053	1861	306	1,629	1,608	188	192
Oleïnsaures Äthyl . .	1,676	1366	801	4,265	4,125	188	310
Äthylenbromid . . .	2,167	1979	188	1,000	1,000	188	188

Tabelle 12.

Lösungsmittel: Hexan.

$M_1 = 86$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,700	622	61	0,709	0,711	86	78
Ameisensaures Methyl	0,700	640	43	0,499	0,493	86	60
Essigsaures Äthyl . .	0,703	615	68	0,791	0,785	86	88
Buttersaures Propyl .	0,710	580	103	1,198	1,191	86	130
Chloressigsaures Äthyl	0,732	609	74	0,860	0,851	86	123
Acetessigsaures Äthyl	0,725	595	88	1,023	1,009	86	130
Hexan	0,683	597	86	1,000	1,000	86	86
Trichloressigsaur. Äthyl	0,757	565	118	1,380	1,108	86	192

Tabelle 13.

Lösungsmittel: Äther.

$M_1 = 74$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,725	647	62	0,838	0,856	74	78
Ameisensaures Methyl	0,724	664	44	0,595	0,594	74	60
Benzoesaures Methyl .	0,748	612	96	1,297	1,201	74	136
Trichloressigsaur. Äthyl	0,809	617	91	1,229	1,334	74	192
Äther	0,708	634	74	1,000	1,000	74	74
Nach Linebarger*)							
Schwefelkohlenstoff .	0,742	666	43	0,581	0,579	74	76

Tabelle 14.

Lösungsmittel: Toluol.

$M_1 = 92$.

Nach Linebarger.*)

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,864	786	77	0,837	0,836	92	78
Essigsaures Äthyl . .	0,863	775	88	0,957	0,921	92	88
Benzoesaures Äthyl .	0,887	737	126	1,370	1,343	92	150
Nitrobenzol	0,898	775	88	0,957	0,959	92	123
Schwefelkohlenstoff .	0,886	810	53	0,576	0,566	92	76
Monochlorbenzol . .	0,888	775	88	0,957	0,956	92	113

Tabelle 15.

Lösungsmittel: Paraldehyd.

$M_1 = 132$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,977	899	89	0,671	0,669	132	78
Essigsaures Methyl . .	0,983	909	79	0,596	0,598	132	74
Essigsaures Äthyl . .	0,979	891	97	0,735	0,739	132	88
Nitrobenzol	1,011	888	99	0,750	0,598	132	123
Paraldehyd	0,988	856	132	1,000	1,000	132	132

*) Siehe Seite 16.

Tabelle 16.

Gelöst: Benzol.

$M_2 = 78$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,872	794	78	1,000	1,000	78	78
Ameisensaures Methyl	0,951	873	93	1,550	1,441	60	78
Essigsaures Äthyl . .	0,888	810	81	0,920	0,905	88	78
Benzoesaures Methyl .	1,066	988	95	0,699	0,712	136	78
Trichloressigsaur. Äthyl	1,328	1250	124	0,648	0,642	192	78
Chloressigsaures Äthyl	1,120	1042	102	0,833	0,835	123	78
Äthylenbromid . . .	2,116	2038	138	0,735	0,683	188	78
Hexan	0,700	622	61	0,709	0,711	86	78
Äther	0,725	647	62	0,838	0,856	74	78
Paraldehyd	0,977	899	89	0,671	0,669	132	78
Nach Linebarger:							
Toluol	0,864	786	77	0,837	0,836	92	78

Tabelle 17.

Gelöst: Ameisensaures Methyl.

$M_2 = 60$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,878	816	56	0,718	0,694	78	60
Ameisensaures Methyl	0,967	907	60	1,000	1,000	60	60
Hexan	0,700	640	43	0,499	0,493	86	60
Äther	0,724	664	44	0,595	0,594	74	60
Essigsaures Äthyl . .	0,895	835	56	0,636	0,628	88	60
Benzoesaures Methyl .	1,076	1016	67	0,497	0,494	136	60
Trichloressigsaur. Äthyl	1,347	1287	87	0,457	0,445	192	60

Tabelle 18.

Gelöst: Essigsaures Methyl.

$M_2 = 74$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,876	802	70	0,897	0,894	78	74
Essigsaures Methyl .	0,925	851	74	1,000	1,000	74	74
Essigsaures Äthyl . .	0,893	819	72	0,818	0,809	88	74
Chloressigsaures Äthyl	1,127	1053	89	0,723	0,746	123	74
Paraldehyd	0,983	909	79	0,596	0,598	132	74

Tabelle 19.

Gelöst: Essigsaures Äthyl.

$M_2 = 88$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,875	787	85	1,090	1,105	78	88
Essigsaures Äthyl . .	0,801	713	88	1,000	1,000	88	88
Trichloressigsaur. Äthyl	1,326	1238	136	0,710	0,709	192	88
Chloressigsaures Äthyl	1,120	1032	112	0,914	0,923	123	88
Hexan	0,703	615	68	0,791	0,785	86	88
Paraldehyd	0,979	891	97	0,735	0,739	132	88
Nach Linebarger*)							
Toluol	0,863	775	88	0,957	0,921	92	88

Tabelle 20.

Gelöst: Essigsaures Amyl(iso).

$M_2 = 130$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,868	738	134	1,718	1,684	78	130
Chloressigsaures Äthyl	1,100	970	174	1,420	1,406	123	130
Äthylenbromid . . .	1,969	1839	328	1,747	1,737	188	130
Essigsaures Amyl . .	0,863	733	130	1,000	1,000	130	130

Tabelle 21.

Gelöst: Buttersaures Methyl.

$M_2 = 102$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,875	773	99	1,267	1,276	78	102
Chloressigsaures Äthyl	1,114	1012	132	1,077	1,065	123	102
Buttersaures Methyl .	0,894	792	102	1,000	1,000	102	102

*) Siehe Seite 16.

Tabelle 22.

Gelöst: Buttersaures Äthyl.

$M_2 = 116$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,873	757	115	1,474	1,486	78	116
Buttersaures Äthyl .	0,873	757	116	1,000	1,000	116	116

Tabelle 23.

Gelöst: Buttersaures Propyl.

$M_2 = 130$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,871	741	131	1,680	1,677	78	130
Chloressigsaures Äthyl	1,103	973	171	1,396	1,400	123	130
Hexan	0,710	580	103	1,198	1,191	86	130
Buttersaures Propyl .	0,867	737	130	1,000	1,000	130	130

Tabelle 24.

Gelöst: Benzoesaures Methyl.

$M_2 = 136$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,899	763	109	1,397	1,404	78	136
Ameisensaures Methyl	0,980	844	123	2,045	2,023	60	136
Essigsaures Äthyl . .	0,913	777	114	1,295	1,271	88	136
Benzoesaures Methyl .	1,083	947	136	1,000	1,000	136	136
Trichloressigsaur. Äthyl	1,331	1195	179	0,935	0,901	192	136
Chloressigsaur. Äthyl	1,137	1001	143	1,168	1,199	123	136
Äthylenbromid . . .	2,021	1891	276	1,470	1,449	188	136
Äther	0,748	612	96	1,297	1,201	74	136

Tabelle 25.

Gelöst: Chloressigsaures Äthyl.

$M_2 = 123$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,902	779	93	1,192	1,198	78	123
Ameisensaures Methyl	0,986	863	104	1,733	1,726	60	123
Essigsaures Äthyl . .	0,919	796	95	1,079	1,084	88	123
Benzoesaures Methyl .	1,096	973	110	0,809	0,843	136	123
Chloressigsaures Äthyl	1,144	1021	123	1,000	1,000	123	123
Äthylenbromid . . .	2,056	1933	235	1,248	1,236	188	123

Tabelle 26.

Gelöst: Acetessigsaures Äthyl.

$M_2 = 130$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,891	761	111	1,423	1,419	78	130
Ameisensaures Methyl	0,974	844	123	2,049	2,045	60	130
Chloressigsaures Äthyl	1,120	990	154	1,257	1,185	123	130
Acetessigsaures Äthyl	1,024	894	130	1,000	1,000	130	130
Äthylenbromid . . .	2,018	1888	279	1,486	1,464	188	130
Hexan	0,725	595	88	1,023	1,009	86	130

Tabelle 27.

Gelöst: Trichloressigsaures Äthyl.

$M_2 = 192$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,9418	750	122	1,562	1,558	78	192
Ameisensaures Methyl	1,023	831	136	2,267	2,245	60	192
Essigsaures Äthyl . .	0,958	766	125	1,420	1,410	88	192
Benzoesaures Methyl .	1,121	929	154	1,132	1,110	136	192
Trichloressigsaur. Äthyl	1,374	1182	192	1,000	1,000	192	192
Äthylenbromid . . .	2,053	1861	306	1.629	1,608	188	192
Hexan	0,757	565	118	1,380	1,108	86	192
Äther	0,809	617	91	1,229	1,334	74	192

Tabelle 28.

Gelöst: Äthylenbromid.

$M_2 = 188$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,985	797	76	0,971	0,969	78	188
Benzoesaures Methyl	1,178	990	93	0,684	0,690	136	188
Trichloressigsaur. Äthyl	1,442	1254	120	0,627	0,622	192	188
Äthylenbromid . . .	2,167	1979	188	1,000	1,000	188	188

Tabelle 29.

Gelöst: Aceton.

$M_2 = 58$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Chloressigsaures Äthyl	1,105	1047	97	0,792	0,688	123	58
Aceton	0,789	729	58	1,000	1,000	58	58

Tabelle 30.

Gelöst: Hexan.

$M_2 = 86$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,841	761	111	1,423	1,407	78	86
Ameisensaures Methyl	0,923	837	130	2,166	2,028	60	86
Essigsaures Äthyl . .	0,863	777	114	1,294	1,274	88	86
Trichloressigsaur. Äthyl	1,288	1202	172	0,898	0,903	192	86
Chloressigsaures Äthyl	1,087	1001	143	1,168	1,175	123	86
Hexan	0,683	597	86	1,000	1,000	86	86

Tabelle 31.

Gelöst: Nitrobenzol.

$M_2 = 123$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,909	786	91	1,126	1,147	78	123
Benzoesaures Methyl .	1,096	973	110	0,809	0,817	136	123
Trichloressigsaur. Äthyl	1,356	1233	141	0,737	0,736	192	123
Paraldehyd	1,011	888	99	0,750	0,598	132	123
Nitrobenzol	1,199	1076	123	1,000	1,000	123	123
Nach Linebarger:							
Essigsaures Äthyl . .	0,928	805	87	0,989	1,042	88	123
Toluol	0,898	775	88	0,957	0,959	92	123

Tabelle 32.

Lösungsmittel: Benzol.

$M_1 = 78$.

Nach Mühlenbein*)

Gelöster Stoff Gelöste Mole:	Ersetzte Mole m			
	1	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$
Anilin	1,011	0,508	0,251	0,125
Benzol	1,000	0,500	0,250	0,125
Phenol	0,964	0,476	0,236	0,115
Cyanbenzol . . .	1,121	0,553	0,269	0,146
Chlorbenzol . . .	1,139	0,567	0,278	0,142
Nitrobenzol . . .	1,140	0,565	0,283	0,140
p-Dichlorbenzol . .	1,294	0,661	0,332	0,182
o-Chlornitrobenzol .	1,266	0,632	0,307	0,152
m- „ .	1,265	0,634	0,323	0,155
p- „ .	1,276	0,632	0,318	0,155
o-Nitroanilin . . .	—	0,447	0,278	0,143
m- „ . . .	—	—	—	0,154
p- „ . . .	—	—	—	0,044
o-Chlorphenol . .	1,252	0,620	0,307	0,149
p- „ . .	1,114	0,556	0,380	0,140
o-Dinitrobenzol . .	—	—	0,341	0,161
o-Nitrophenol . .	1,174	0,581	0,286	0,131
m- „ . .	—	—	—	0,160
o-Dioxybenzol . .	—	—	—	0,117

*) Siehe Seite 5.

Tabelle 33.

Lösungsmittel: Methylalkohol.

$M_1 = 32$.

Nach Mühlenbein.

Gelöster Stoff / Gelöste Mole:	Ersetzte Mole m			
	1	1/2	1/4	1/8
Methylalkohol	1,000	0,500	0,250	0,125
Benzol	2,188	1,104	0,550	0,275
Anilin	2,110	1,050	0,513	0,253
Phenol	2,082	1,022	0,509	0,253
Cyanbenzol	2,469	1,219	0,603	0,294
Chlorbenzol	2,485	1,241	0,616	0,309
Nitrobenzol	2,451	1,226	0,613	0,303
p-Dichlorbenzol	—	1,359	0,684	0,341
o-Chlornitrobenzol	3,335	1,369	0,684	0,334
m- „	2,745	1,362	0,669	0,341
p- „	—	1,406	0,681	0,353
o-Nitroanilin	2,507	1,222	0,609	0,316
m- „	—	1,228	0,613	0,313
p- „	—	—	0,603	0,294
o-Chlorphenol	2,681	1,341	0,672	0,325
p- „	2,375	1,179	0,591	0,303
o-Dinitrobenzol	—	—	—	0,366
m- „	—	—	—	0,331
o-Nitrophenol	2,478	1,231	0,600	0,281
m- „	—	1,215	0,609	0,300
p- „	2,384	1,171	0,581	0,284
m-Amidophenol	1,956	0,956	0,459	0,234
p- „	—	—	0,481	0,241
o-Dioxybenzol	1,935	0,944	0,456	0,225
m- „	2,009	0,959	0,484	0,241
p- „	1,966	0,975	0,484	0,228

Tabelle 34.

Lösungsmittel: Äthylalkohol.

$M_1 = 46$.

Nach Mühlenbein.

Gelöster Stoff / Gelöste Mole:	Ersetzte Mole m				
	2	1	1/2	1/4	1/8
Äthylalkohol	2,000	1,000	0,500	0,250	0,125
Benzol	—	1,517	0,751	0,367	0,182
Anilin	—	1,599	0,772	0,397	0,197
Cyanbenzol	—	1,712	0,844	0,390	0,180
Chlorbenzol	—	1,712	0,848	0,383	0,201
Nitrobenzol	—	1,701	0,840	0.414	0,195
Brombenzol	3,561	1,766	0,879	0,427	—
Toluol	3,644	1,811	0,898	0,440	—
Acetonitril	1,787	0,887	—	—	—
Nitromethan	1,833	0,904	—	—	—
o-Nitrophenol	—	1,731	0,866	0,438	0,232
m- „	—	—	0,831	0,410	0,202
p- „	—	1,688	0,844	0,436	0,236
p-Nitrotoluol	—	1,983	0,963	0,471	—
Chinolin	—	1,906	0,935	0,445	0,219
o-Nitrotoluol	4,002	1,972	0,974	0,473	0,224
m- „	3,997	1,972	0.967	0,471	0,221
Jodbenzol	—	1,859	0,913	0,449	0,215
Allylsenföl	—	1,648	—	—	—
Aceton	—	1,256	—	—	—

Tabelle 35.

Lösungsmittel: Isobutylalkohol.

$M_1 = 74$.

Nach Mühlenbein.

Gelöster Stoff / Gelöste Mole:	Ersetzte Mole m			
	1	1/2	1/4	1/8
Isobutylalkohol	1,000	0,500	0,250	0,125
Nitrobenzol	1,094	—	—	—
Cyanbenzol	1,100	0,549	—	—
Allylsenföl	1,057	—	—	—

Tabelle 36.

Lösungsmittel: Chloroform.

$M_1 = 119$.

Nach Mühlenbein.

Gelöster Stoff / Gelöste Mole:	Ersetzte Mole m			
	1	1/2	1/4	1/8
Chloroform	1,000	0,500	0,250	0,125
o-Nitrophenol . . .	1,295	0,664	0,343	0,175
m- „ . . .	—	—	—	0,145
p- „ . . .	—	—	—	0,183

Lösungen von festen Stoffen in flüssigen.*)

Tabelle 37.

Gelöst: Naphtalin.

$M_2 = 128$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,893	765	107	1,372	1,246	78	128
Ameisensaures Methyl	0,968**)	840	127	2,116	1,795	60	128
Essigsaures Methyl .	0,941	813	112	1,514	1,393	74	128
Essigsaures Äthyl . .	0,910	782	109	1,239	1,127	88	128
Essigsaures Amyl(iso).	0,896	768	95	0,765	0,740	130	128
Propionsaures Methyl	0,925	797	111	1,261	1,149	88	128
Propionsaures Äthyl	0,902	774	109	1,069	0,964	102	128
Buttersaures Methyl .	0,913	785	114	1,115	0,976	102	128
Buttersaures Äthyl .	0,893**)	765	108	0,931	0,838	116	128
Buttersaures Propyl .	0,886	758	109	0,839	0,743	130	128
Benzoesaures Methyl	1,077	949	134	0,985	0,887	136	128
Chloressigsaures Äthyl	1,129	1001	143	1,168	1,129	123	128
Acetessigsaures Äthyl	1,018	890	134	1,030	0,878	130	128
Äthylenbromid . . .	2,016	1888	279	1,486	1,285	188	128
Hexan	0,731	603	80	0,930	0,885	86	128
Nitrobenzol	1,175	1047	152	1,236	1,086	123	128
Äther	0,756	626	82	1,109	1,066	74	128
Paraldehyd	0,995	867	120	0,906	0,996	132	128

*) Wo in den folgenden Tabellen für Lösungen von festen Stoffen in flüssigen nichts anderes bemerkt ist, sind die Dichten d der normalen Lösungen extrapoliert.

**) Intrapoliert.

Tabelle 38.

Gelöst: Phenanthren.

$M_2 = 178$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Ameisensaures Methyl	1,004	826	141	2,350	2,432	60	178
Essigsaures Methyl .	0,971*)	793	132	1,784	1,888	74	178
Essigsaures Amyl(iso).	0,903	725	138	1,062	1,002	130	178
Buttersaures Methyl .	0,932	754	140	1,373	1,323	102	178
Buttersaures Propyl .	0,912	729	138	1,062	1,007	130	178
Benzoesaures Methyl .	1,088*)	910	173	1,272	1,202	136	178
Chloressigsaures Äthyl	1,140	962	182	1,486	1,409	123	178
Acetessigsaures Äthyl	1,032	854	170	1,308	1,190	130	178
Äthylenbromid . . .	1,987*)	1809	358	1,906	1,742	188	178
Äthyläther	0,811	633	75	1,014	1,445	74	178
Trichloressigsaur-Äthyl	1,330*)	1152	222	1,160	1,083	192	178
Nitrobenzol	1,187	1009	190	1,543	1,472	123	178
Äthylalkohol . . .	0,840	662	127	2,761	2,587	46	178
Nach Dan Tyrer:**)							
Benzol	0,913	735	139	1,777	1,690	78	178
Toluol	0,903	725	135	1,466	1,412	92	178
Essigsaures Äthyl . .	0,933	755	140	1,593	1,535	88	178
Kohlenstofftetrachlorid	1,523	1345	239	1,552	1,553	154	178

Tabelle 39.

Gelöst: Palmitinsäure***)

$M_2 = 256$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,862	606	266	3,410	2,843	78	256
Essigsaures Äthyl . .	0,882	626	265	3,011	2,573	88	256
Buttersaures Propyl .	0,881	625	242	1,862	1,696	130	256
Acetessigsaures Äthyl	0,948	692	332	2,554	2,003	130	256
Äther	0,770	514	194	2,622	2,433	74	256
Hexan	0,814	558	125	1,453	2,020	86	256
Aceton	0,789	533	254	4,379	3,452	58	256
Äthylalkohol	0,817	561	227	4,939	4,358	46	256
Paraldehyd	0,948	692	296	2,241	1,902	132	256

*) Interpoliert. — **) Dan Tyrer, Das Volumen des gelösten Stoffes in der Lösung. J. chem. Soc. 97 II, S. 2620—2634, 1910. — Die im folgenden nach Dan Tyrer berechneten Werte beziehen sich alle auf diese Arbeit.

***) d ist aus verdünnten Lösungen extrapoliert, etwa aus 1/8-1/4 norm. Lösungen.

Tabelle 40.

Gelöst: Stearinsäure.*)

$M_2 = 284$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,879	595	277	3,551	3,296	78	284
Essigsaures Äthyl . .	0,890	606	285	3,238	2,983	88	284
Essigsaures Amyl(iso).	0,864	580	283	2,177	1,957	130	284
Buttersaures Propyl .	0,871	587	280	2,154	1,965	130	284
Chloressigsaures Äthyl	0,955	670	474	3,854	2,753	123	284
Aceton	0,796	512	275	4,742	4,001	58	284
Hexan	0,787	503	180	2,093	2 342	86	284

Tabelle 41.

Gelöst: p-Dibrombenzol.

$M_2 = 236$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,999	763	109	1,397	1,189	78	236
Ameisensaures Methyl	1,082	846	118	1,966	1,712	60	236
Essigsaures Methyl .	1,047**)	811	114	1,540	1,329	74	236
Essigsaures Amyl(iso).	1,007	771	92	0,708	0,706	130	236
Propionsaures Methyl	1,028	792	116	1,318	1,096	88	236
Propionsaures Äthyl .	1,009	773	110	1,078	0,920	102	236
Buttersaures Methyl .	1,019	783	111	1,088	0,932	102	236
Buttersaures Äthyl .	1,000**)	764	109	0,940	0,800	116	236
Buttersaures Propyl .	0,992	756	111	0,854	0,709	130	236
Benzoesaures Methyl .	1,185	949	134	0,985	0,847	136	236
Chloressigsaures Äthyl	1.236	1000	144	1,176	0,992	123	236
Ätylenbromid . . .	2,135**)	1899	268	1,427	1,227	188	236
Äthylalkohol . . .	0,938**)	702	89	1,935	1,820	46	236
Paraldehyd	1,108**)	872	116	0,876	0,795	132	236
Nach Dan Tyrer:							
Benzol	1,001	765	108	1,385	1,191	78	236
Essigsaures Äthyl . .	1,020	784	111	1,261	1,082	88	236
Äther	0,866**)	630	79	1,062	1,016	74	236
Chloroform	1,537	1301	177	1,481	1,317	120	236
Schwefelkohlenstoff .	1,356	1120	136	1,789	1,762	76	236
Kohlenstofftetrachlorid	1,631	1395	189	1,227	1,096	154	236
Äthylbromid	1,557	1321	101	0,927	0,813	109	236
Toluol	0,994	758	103	1,111	0,997	92	236

*) d ist aus verdünnten Lösungen extrapoliert, etwa aus 1/8-1/4 norm. Lösungen.

**) Interpoliert.

Tabelle 42.

Gelöst: Azobenzol.

$M_2 = 182$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Benzol	0,910	728	144	1,850	1,710	78	182
Essigsaures Methyl .	0,925	771	154	2,081	1,913	74	182
Essigsaures Äthyl . .	0,926	744	147	1,670	1,548	88	182
Essigsaures Amyl(iso).	0,887	705	158	1,215	1,016	130	182
Propionsaures Methyl	0,940	758	150	1,704	1,578	88	182
Propionsaures Äthyl .	0,921	739	144	1,412	1,324	102	182
Buttersaures Methyl .	0,927	745	159	1,559	1,341	102	182
Buttersaures Äthyl .	0,909*)	727	146	1,259	1,151	116	182
Buttersaures Propyl .	0,876*)	694	173	1,330	1,021	130	182
Acetessigsaures Äthyl	1,024	842	182	1,401	1,205	130	182
Chloressigsaures Äthyl	1,089	907	237	1,935	1,429	123	182
Benzoesaures Methyl .	1,082	900	182	1,339	1,218	136	182
Äthylenbromid . . .	1,975	1793	374	1,992	1,765	188	182
Nitrobenzol	1,176	994	205	1,666	1,491	123	182
Paraldehyd	1,011	829	158	1,199	1,435	132	182
Nach Dan Tyrer:							
Toluol	0,900	718	142	1,545	1,435	92	182
Essigsaures Äthyl . .	0,927	745	150	1,704	1,559	88	182
Nitrobenzol	1,174	992	206	1.675	1,495	123	182
Hexan	0,740	558	128	1,453	1,215	86	182
Äthyläther	0,783	601	107	1,446	1,467	74	182
Chloroform	1,412	1230	248	2,075	1,895	119	182
Schwefelkohlenstoff .	1,224	1042	214	2,816	2,536	76	182

Tabelle 43.

Gelöst: Acenaphten.

$M_2 = 154$. Nach Dan Tyrer.

Lösungsmittel	d	P	p	m	M_1	M_2
Benzol	0,904	750	123	1,577	78	154
Essigsaures Äthyl . .	0,924	770	125	1,420	88	154
Hexan	0,738	584	99	1.151	86	154
Äthyläther	0,771	617	91	1,229	74	154
Nitrobenzol	1,172	1018	180	1,463	123	154
Toluol	0,893*)	739	121	1,314	92	154
Chloroform	1,429*)	1275	204	1,707	119	154

*) Interpoliert.

Tabelle 44.

Gelöst: Benzil.

$M_2 = 210$. Nach Dan Tyrer.

Lösungsmittel	d	P	p	m	M_1	M_2
Benzol	0,927	717	156	2,000	78	210
Essigsaures Äthyl . .	0,951	741	154	1,750	88	210
Äthyläther	0,802	592	116	1,566	74	210
Nitrobenzol	1,196	986	212	1,724	123	210
Toluol	0,920	710	150	1,629	92	210
Chloroform	1,435*)	1225	253	2,116	119	210

Tabelle 45.

Gelöst: Diphenyl.

$M_2 = 154$. Nach Dan Tyrer.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'**)	M_1	M_2
Benzol	0,895	741	132	1,692	1,480	78	154
Toluol	0,889	735	125	1,357	1,236	92	154
Nitrobenzol	1,177[1])	1023	175	1,422	1,287	123	154
Essigsaures Amyl . .	0,890	736	127	0,977	0,874	130	154
Hexan	0,732[2])	578	105	1,221	1,050	86	154
Äther	0,764	590	118	1,595	1,344	74	154
Essigsaures Äthyl . .	0,918*)	764	131	1,489	1,344	88	154
Chloroform	1,440	1286	192	1,606	1,635	119	154
Schwefelkohlenstoff . .	1,221	1067	189	2,487	2,184	76	154

[1]) Extrapoliert aus einer 0,328-molekularen Lösung.

[2]) Extrapoliert aus einer 0,288-molekularen Lösung.

Tabelle 46.

Gelöst: m-Dinitrobenzol.

$M_2 = 168$. Nach Dan Tyrer.

Lösungsmittel	d	P	p	m	M_1	M_2
Benzol	0,942	774	100	1,277	78	168
Toluol	0,932	764	96	1,043	92	168
Essigsaures Äthyl . .	0,961	793	102	1,156	88	168
Chloroform	1,482	1314	164	1,372	119	168

*) Interpoliert.

**) m' ist nach der von Beilstein angegebenen Dichte für das feste Diphenyl d = 1,165 und den Dichten der betreffenden Lösungsmittel nach Dan Tyrer berechnet.

Tabelle 47.

Gelöst: Triphenylmethan.

$M_2 = 244$.

Nach Dan Tyrer.

Lösungsmittel	d	P	p	m	M_1	M_2
Benzol	0,919	666	207	2,655	78	244
Toluol	0,912	668	192	2,084	92	244
Essigsaures Äthyl	0,939	695	200	2,273	88	244
Hexan	0,789	545	138	1,604	86	244
Äthyläther	0,806	562	129	1,744	74	244
Chloroform	1,393	1149	329	2,753	119	244

Tabelle 48.

Lösungsmittel: Benzol.

$M_1 = 78$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,893	765	107	1,372	1,246	78	128
Palmitinsäure	0,862	606	266	3,410	2,843	78	256
Stearinsäure	0,879	595	277	3,551	3,296	78	284
p-Dibrombenzol	0,999	763	109	1,397	1,189	78	236
Azobenzol	0,910	728	144	1,850	1,710	78	182
Nach Dan Tyrer:							
Phenanthren	0,913	735	139	1,777	1,690	78	178
Acenaphten	0,904	750	123	1,577	—	78	154
Benzil	0,927	717	156	2.000	—	78	210
Diphenyl	0,895	741	132	1,692	1,480	78	154
m-Dinitrobenzol	0,942	774	100	1,277	—	78	168
Triphenylmethan	0,919	666	207	2,655	—	78	244

Tabelle 49.

Lösungsmittel: Ameisensaures Methyl.

$M_1 = 60$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,968*)	840	127	2,116	1,795	60	128
Phenanthren	1,004	826	141	2,350	2,432	60	178
p-Dibrombenzol	1,082	846	118	1,966	1,712	60	236

*) Interpoliert.

Tabelle 50.

Lösungsmittel: Essigsaures Methyl.

$M_1 = 74$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,941	813	112	1,514	1,393	74	128
Phenanthren	0,971*)	793	132	1,784	1,888	74	178
p-Dibrombenzol . . .	1,047*)	811	114	1,540	1,329	74	236
Azobenzol	0,953	771	154	2,081	1,913	74	182

Tabelle 51.

Lösungsmittel: Essigsaures Äthyl.

$M_1 = 188$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,910	782	109	1,239	1,127	88	128
Palmitinsäure	0,882	626	265	3,011	2,573	88	256
Stearinsäure	0,890	606	285	3,238	2,983	88	284
Azobenzol	0,926	744	147	1,670	1,548	88	182
Nach Dan Tyrer:							
Acenaphten	0,924	770	125	1,420	—	88	154
Benzil	0,951	741	154	1,750	—	88	210
Diphenyl	0,918*)	764	131	1,489	1,344	88	154
m-Dinitrobenzol . . .	0,961	793	102	1,156	—	88	168
Triphenylmethan . . .	0,939	695	200	2,273	—	88	244
p-Dibrombenzol . . .	1,020	784	111	1,261	1,082	88	236

Tabelle 52.

Lösungsmittel: Essigsaures Amyl.

$M_1 = 130$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,896	768	95	0,765	0,740	130	128
Phenanthren	0,903	725	138	1,062	1,002	130	178
Stearinsäure	0,864	580	283	2,177	1,957	130	284
p-Dibrombenzol . . .	1,007	771	92	0,708	0,706	130	236
Azobenzol	0,887	705	158	1,215	1,016	130	182
Nach Dan Tyrer:							
Diphenyl	0,890	736	107	0,823	—	130	154

*) Interpoliert.

Tabelle 53.

Lösungsmittel: Propionsaures Methyl.

$M_1 = 88$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,925	797	111	1,216	1,149	88	128
p-Dibrombenzol . . .	1,028	792	116	1,318	1,096	88	236
Azobenzol	0,940	758	150	1,704	1.578	88	182

Tabelle 54.

Lösungsmittel: Propionsaures Äthyl.

$M_1 = 102$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,902	774	109	1,069	0,964	102	128
p-Dibrombenzol . . .	1,009	773	110	1,078	0,920	102	236
Azobenzol	0,921	739	144	1,412	1,324	102	182

Tabelle 55.

Lösungsmittel: Buttersaures Methyl.

$M_1 = 102$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,913	785	114	1,115	0,976	102	128
Phenanthren	0,932	754	140	1,373	1,323	102	178
p-Dibrombenzol . . .	1,019	783	111	1,088	0 932	102	236
Azobenzol	0,927	745	159	1,559	1,341	102	182

Tabelle 56.

Lösungsmittel: Buttersaures Äthyl.

$M_1 = 116$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,893*)	765	108	0,931	0,838	116	128
p-Dibrombenzol . . .	1,000*)	764	109	0,940	0,800	116	236
Azobenzol	0,909*)	727	146	1,259	1,151	116	182

*) Interpoliert.

Tabelle 57.

Lösungsmittel: Buttersaures Propyl.

$M_1 = 130$

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,886	758	109	0,839	0,743	130	128
Phenanthren	0,912	729	138	1,062	1,002	130	178
Palmitinsäure	0,881	625	242	1.862	1,696	130	256
Stearinsäure	0,871	587	280	2,154	1,965	130	284
p-Dibrombenzol . . .	0,992	756	111	0,854	0,709	130	236
Azobenzol	0,876*)	694	173	1,330	1,021	130	182

Tabelle 58.

Lösungsmittel: Benzoesaures Methyl.

$M_1 = 136$

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	1,077	949	134	0,985	0,887	136	128
Phenanthren	1,088*)	910	173	1,272	1,202	136	178
p-Dibrombenzol . . .	1,185	949	134	0,985	0.847	136	236
Azobenzol	1,082	900	182	1,339	1,218	136	182

Tabelle 59.

Lösungsmittel: Acetessigsaures Äthyl.

$M_1 = 130$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	1,018	890	134	1,030	0,878	130	128
Phenanthren	1,032	854	170	1,308	1,190	130	178
Palmitinsäure	0,948	692	332	2,554	2,003	130	256
Azobenzol	1,024	842	182	1,401	1,205	130	182

Tabelle 60.

Lösungsmittel: Chloressigsaures Äthyl.

$M_1 = 123$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	1,129	1001	143	1,168	1,129	123	128
Phenanthren	1,140	962	182	1,486	1,409	123	178
Stearinsäure	0,955	670	474	3,854	2,753	123	284
p-Dibrombenzol . . .	1,236	1000	144	1,176	0,992	123	236
Azobenzol	1,089	907	237	1,935	1,429	123	182

*) Interpoliert.

Tabelle 61.

Lösungsmittel: Äthylenbromid.

$M_1 = 188$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	2,016	1888	279	1,486	1,285	188	128
Phenanthren	1,987*)	1809	358	1,906	1,742	188	178
p-Dibrombenzol . . .	2,135*)	1899	268	1,427	1,227	188	236
Azobenzol	1,975	1793	374	1,992	1,765	188	182

Tabelle 62.

Lösungsmittel: Hexan.

$M_1 = 86$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,731	603	80	0,930	0,885	86	128
Palmitinsäure	0,814	558	125	1,453	2,030	86	256
Stearinsäure	0,787	503	180	2,093	2,342	86	284
Nach Dan Tyrer:							
Azobenzol	0,740	558	128	1,453	1,215	86	182
Acenaphten	0,738	584	99	1,151	—	86	154
Diphenyl	0,732	578	105	1,221	1,050	86	154
Triphenylmethan . . .	0,789	545	138	1,604	—	86	244

Tabelle 63.

Lösungsmittel: Nitrobenzol.

$M_1 = 123$

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	1,175	1047	152	1,236	1,086	123	128
Phenanthren	1,187	1009	190	1,543	1,472	123	178
Azobenzol	1,176	994	205	1,666	1,491	123	182
Nach Dan Tyrer:							
Acenaphten	1,172	1018	180	1,463	—	123	154
Benzil	1,196	986	212	1,724	—	123	210
Diphenyl	1,177	1023	175	1,422	1,287	123	154

*) Interpoliert.

Tabelle 64.

Lösungsmittel: Äther.

$M_1 = 74$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,756	626	82	1,109	1,066	74	128
Phenanthren	0,811	633	75	1,014	1,445	74	178
Palmitinsäure	0,770	514	194	2,622	2,433	74	256
Nach Dan Tyrer:							
p-Dibrombenzol . . .	0,866*)	630	79	1,062	1,016	74	236
Azobenzol	0,783	601	107	1,446	1,467	74	182
Acenaphten	0,771	617	91	1,229	—	74	154
Benzil	0,802	592	116	1,566	—	74	210
Diphenyl	0,764	590	118	1,595	1,344	74	154
Triphenylmethan . . .	0,806	562	129	1,744	—	74	244

Tabelle 65.

Lösungsmittel: Äthylalkohol.

$M_1 = 46$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Phenanthren	0,840	662	127	2,761	2,587	46	178
Palmitinsäure	0,817	561	227	4,939	4,358	46	256
p-Dibrombenzol . . .	0,938*)	702	89	1,935	1,820	46	236

Tabelle 66.

Lösungsmittel: Paraldehyd.

$M_1 = 132$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	0,995	867	120	0,906	0,996	132	128
Palmitinsäure	0,948	692	296	2,241	1,902	132	256
p-Dibrombenzol . . .	1,108*)	872	116	0,876	0,795	132	236
Azobenzol	1,011	829	158	1,199	1,435	132	182

*) Interpoliert.

Tabelle 67.

Lösungsmittel: Aceton.

$M_1 = 58$.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Palmitinsäure	0,789	533	254	4,379	3,452	58	256
Stearinsäure	0,796	512	275	4,742	4,001	58	284

Tabelle 68.

Lösungsmittel: Toluol.

$M_1 = 92$.

Nach Dan Tyrer.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Phenanthren	0,903	725	135	1,466	1,412	92	178
p-Dibrombenzol . . .	0,994	758	103	1,111	0,997	92	236
Azobenzol	0,900	718	142	1,545	1,435	92	182
Azenaphten	0,893*)	739	121	1,314	—	92	154
Benzil	0,920	710	150	1,629	—	92	210
Diphenyl	0,889*)	735	125	1,357	1,236	92	154
m-Dinitrobenzol . . .	0,932	764	96	1,043	—	92	168
Triphenylmethan . . .	0,912	668	192	2,084	—	92	244

Tabelle 69.

Lösungsmittel: Chloroform.

$M_1 = 119$.

Nach Dan Tyrer.

Gelöster Stoff	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
p-Dibrombenzol . . .	1,537	1301	177	1,481	1,317	119	236
Azobenzol	1,412	1230	248	2,075	1,895	119	182
Acenaphten	1,425	1275	204	1,707	—	119	154
Benzil	1,435*)	1225	253	2,116	—	119	210
Diphenyl	1,440	1286	192	1,606	1,635	119	154
m-Dinitrobenzol . . .	1,482	1314	164	1,372	—	119	168
Triphenylmethan . . .	1,393	1149	329	2,753	—	119	244

*) Interpoliert.

Lösungen von festen Stoffen in festen.

Tabelle 70.

Gelöst: Naphtalin.

$M_2 = 128$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Naphtalin	1,149	1021	128	1,000	1,000	128	128
Palmitinsäure	1,009	881	126	0,492	0,438	256	128
Phenanthren	1,170	1042	137	0,770	0,738	178	128

Tabelle 71.

Gelöst: Phenanthren.

$M_2 = 178$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Phenanthren	1,179	1001	178	1,000	1,000	178	178
Palmitinsäure	1,011	833	174	0,680	0,594	256	178

Tabelle 72.

Gelöst: Palmitinsäure.

$M_2 = 256$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Palmitinsäure	1,007	751	256	1,000	1,000	256	256
Phenanthren	1,103	847	332	1,863	1,685	178	256
Naphtalin	1,081	825	325	2,531	2,282	128	256
Azobenzol	1,104	848	342	1,879	1,663	182	256

Tabelle 73.

Gelöst: Azobenzol.

$M_2 = 182$.

Lösungsmittel	d	P	p	m	m'	M_1	M_2
Azobenzol	1,190	1008	182	1,000	1,000	182	182
Palmitinsäure	1,017	825	172	0,672	0,602	256	182

Die vorangehenden Tabellen werden die Grundlage bilden für die Erörterung der in der Einleitung angedeuteten Fragen. Jedoch ehe wir zu dieser Erörterung selbst übergehen, sollen noch einige Beobachtungen mitgeteilt werden, die nebenbei bei der Beschaffung des zur Berechnung der Tabellen nötigen Materials gemacht wurden.

Einige Bemerkungen zum experimentellen Teile.

Es wurde schon gesagt, daß die normalen Lösungen der festen Stoffe in Flüssigkeiten in der Mehrzahl der Fälle nur durch Extrapolation erhalten werden konnten. Um nicht aus allzu schwachen Lösungen extrapolieren zu müssen, war natürlich das Bestreben, möglichst konzentrierte Lösungen zu erhalten. Dies gab vielfach Gelegenheit, den Lösungserscheinungen der verschiedenen Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten Aufmerksamkeit zu widmen. Insbesondere wurden sehr oft übersättigte Lösungen hergestellt. Die interessanten Beobachtungen, die hierbei gemacht wurden, konnten freilich nicht vollständig und nicht sehr genau sein, da sie nur nebenbei gemacht wurden. Trotzdem sollen einige davon hier mitgeteilt werden. Es dürfte wertvoll sein, sie weiter zu verfolgen. Denn bisher sind die Übersättigungserscheinungen meist nur an unorganischen Stoffen untersucht worden*), und doch scheinen gerade die organischen in mancher Hinsicht dafür besonders geeignet.

Auf die Löslichkeit im allgemeinen wird später besonders eingegangen werden, da sie selbst Gegenstand experimenteller Untersuchung war.

Übersättigte Lösungen konnten auffallend leicht von Azobenzol in den verschiedensten Lösungsmitteln erhalten werden. Eine Lösung von 0,416 g Azobenzol auf 0,417 g essigsaures Methyl konnte leicht erhalten werden, selbst nach Abkühlung unter Zimmertemperatur. Erst nach längerem kräftigen Schütteln,

*) Siehe V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907.

kristallisierte Azobenzol plötzlich in großer Menge aus. Eine gesättigte Lösung von Azobenzol in essigsaurem Methyl enthält dagegen auf 10 Teile Lösungsmittel etwa nur 4 Teile Azobenzol.

Ebenso konnten bei 25° leicht übersättigte Lösungen der in vielen Lösungsmitteln wenig löslichen Stearinsäure in Äther erhalten werden. Die übersättigte Lösung enthielt etwa das Doppelte der bei gleicher Temperatur gesättigten Lösung. Wie es scheint, können überhaupt von schwer löslichen Stoffen relativ stärker übersättigte Lösungen erhalten werden, wenn unter relativer Übersättigung verstanden wird das Verhältnis der in der übersättigten Lösung enthaltenen Menge des gelösten Stoffes zu der in der bei gleicher Temperatur gesättigten Lösung enthaltenen Menge. Eine Ausnahme macht allerdings das Azobenzol, das aber auch sonst eine Sonderstellung einnimmt.

Im chloressigsaurem Äthyl und acetessigsaurem Äthyl konnten nur schwer und nur wenig übersättigte Lösungen erhalten werden.

Ein eigenartiger Fall von Löslichkeitsbeeinflussung wurde bei Palmitinsäure in Äther beobachtet. 0,380 g Palmitinsäure lösten sich erst beim Erwärmen über den Siedepunkt des Äthers in 1,259 g auf. Um über den Siedepunkt erhitzen zu können, mußte natürlich unter erhöhtem Druck erhitzt werden, was einfach durch festes Verschließen des Gefäßes erreicht wurde. Die so erhaltene Lösung blieb aber auch nach dem Erkalten bestehen, und es konnte sogar noch eine kleine Menge zugesetzt werden, welche nicht nur kein Auskristallisieren verursachte, sondern sich sogar selbst noch auflöste. Eine weitere zugesetzte Menge löste sich zwar nicht mehr vollständig, verursachte aber kein Auskristallisieren. Dagegen löste sich bei nochmaligem Erwärmen auch diese Menge vollständig. Bei abermaligem langsamen Abkühlen konnte diese Lösung noch einige Zeit erhalten werden, kristallisierte dann aber von selbst aus. Bei schnellem Abkühlen schied sich sofort Palmitinsäure aus. Vielleicht dürften hier allerdings chemische Veränderungen in Frage kommen.

Daß Palmitinsäure in Äther bei genügend hoher Temperatur in jedem Verhältnis löslich ist oder, was dasselbe ist, daß geschmolzene Palmitinsäure mit Äther in jedem Verhältnis mischbar ist, wurde auf folgende Weise festgestellt. Eine größere Menge Palmitinsäure wurde mit einer kleinen Menge Äther im offenen Gefäß erhitzt. Bei 58° fing die nunmehr homogene flüssige Lösung an zu sieden. Durch längeres Sieden und, nachdem das Sieden aufgehört hatte, durch längeres Erwärmen im Wasserbad auf 80° wurde der Äther verdunstet. Ein stärkeres Erhitzen wurde vermieden, damit der Dampfdruck der flüssigen Palmitinsäure keinen erheblichen Anteil erlange. So blieb schließlich nur noch 0,002 g Äther zurück, was durch Wägen des Gefäßes am Anfang und am Ende festgestellt wurde. Während der ganzen Zeit trat aber niemals eine Trennung in 2 Phasen ein. Die beiden Stoffe sind also in jedem Verhältnis nach genügendem Erwärmen mischbar.

Einige Fälle dieser Art waren schon früher bekannt, und auch von mir wurden noch andere beobachtet. Daß das Verhalten eines festen und eines flüssigen Stoffes jedoch keineswegs immer dasselbe ist wie bei Palmitinsäure und Äther, zeigt folgender Fall.

Etwa 0,2 g p-Dibrombenzol lösten sich in 1,4 g Alkohol bei 25°. Die Löslichkeit wurde durch Erhitzen nur wenig gesteigert. Bringt man nun eine größere Menge p-Dibrombenzol mit etwa der gleichen Menge Alkohol zusammen und erhitzt über 80°, so sind zwar beide Stoffe flüssig, aber es bleiben zwei getrennte Phasen nebeneinander bestehen. Natürlich ist anzunehmen, daß nach vorherigem Schütteln jede Phase eine konzentrierte Lösung der anderen darstellt, es tritt aber keine vollkommene Mischung ein wie bei Palmitinsäure und Äther oder Palmitinsäure und Alkohol. Bemerkenswert ist hierbei, daß es sich in den beiden letzten Fällen um Stoffe handelt, die chemisch näher verwandt sind als p-Dibrombenzol und Alkohol.

Ein anderer Fall der Löslichkeitsbeeinflussung wurde beim

Lösen von Palmitinsäure in essigsaurem Amyl beobachtet. Anfangs löste diese sich schwer. Nachdem aber bereits etwas gelöst war, löste sie sich immer besser und besser bis natürlich in der Nähe der Sättigung die Aufnahmefähigkeit wieder abnimmt und schließlich gleich Null wird.

Nunmehr soll in den beiden folgenden Teilen zur Besprechung der in den Tabellen enthaltenen Ergebnisse übergegangen werden, und die in der Einleitung gestellten Fragen untersucht werden.

Lösungen von flüssigen Stoffen in flüssigen.

Die Tabellen geben die Möglichkeit, das Verhalten verschiedener Stoffe unter gleichen Bedingungen zu untersuchen und ebenso das Verhalten jedes einzelnen Stoffes unter verschiedenen Bedingungen. Einmal ist eine Anzahl Stoffe als gelöste Stoffe in je einem Lösungsmittel untersucht, das andere Mal ein Stoff als gelöster in verschiedenen Lösungsmitteln.

Nehmen wir einen Stoff als Lösungsmittel und lösen darin ein Mol eines anderen Stoffes zum Liter auf, so geben uns die Tabellen auf folgende Fragen Antwort. Erstens: Welche Menge P des Lösungsmittels ist in der Lösung enthalten? Zweitens: Welche Menge p des Lösungsmittels ist ersetzt worden? Drittens: Welche Anzahl von Molen des Lösungsmittels ist ersetzt worden?

Betrachten wir die Tabelle 3, welche die Ergebnisse für Lösungen in Benzol enthält, so ergibt sich beim Vergleich der Zahlen P, daß eine Gleichheit der in gleichen Volumina der Lösungen enthaltenen Mengen des Lösungsmittels nicht besteht. Die Werte von P schwanken zwischen 560 für eine Lösung von oleïnsaurem Äthyl und 822 für Schwefelkohlenstoff. Eine Gesetzmäßigkeit ist nicht ohne weiteres zu erkennen. Bei den Zahlen p, die die Mengen des ersetzten Lösungsmittels angeben, ist leicht in vielen Fällen ein annäherndes Parallelgehen mit M_2, dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu erkennen. Für die Fettsäureester stimmen die Zahlen p fast genau mit den M_2

überein, während für die übrigen Stoffe mehr oder weniger große Unterschiede vorhanden sind. Während z. B. benzoesaures Methyl bei einem Molekulargewicht von 136 nur 109 g Benzol ersetzt, ersetzt das buttersaure Propyl bei einem Molekulargewicht von rund 130 eine Menge von 131 g, dagegen Äthylenbromid mit einem Molekulargewicht von 188 ersetzt annähernd ein Mol Benzol, nämlich 76 g. Am wichtigsten für die Beantwortung der in der Einleitung gestellten Fragen sind die Zahlen m, die die Mengen des ersetzten Lösungsmittels in Molen ausdrücken. Diese Zahlen, die einfach durch Division von p durch M_1, das Molekulargewicht des Lösungsmittels, erhalten sind, zeigen natürlich dasselbe Verhalten wie die Zahlen p, sie gestatten aber ein bequemeres Vergleichen der verschiedenen gelösten Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln.

Betrachten wir das Lösungsmittel Benzol als Lösung eines Moles Benzol in Benzol, so ergibt sich naturgemäß für m, die Zahl der ersetzten Mole, die Zahl 1,000. Wir betrachten daher Benzol als normal und vergleichen damit die Zahlen der von anderen Stoffen ersetzten Mole. Weniger Mole ersetzen ameisensaures Methyl, essigsaures Methyl, Äthylenbromid, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, die übrigen in Tabelle 3 aufgeführten Stoffe ersetzen mehr, und zwar bis 4 Mole beim oleïnsauren Äthyl. Annähernd die gleiche Molzahl ersetzen propionsaures Methyl, Äthylenbromid und Kohlenstofftetrachlorid.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich, wenn man Tabelle 16 auf Seite 21 betrachtet. Hier ist Benzol als gelöst betrachtet, also 1 Mol in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst. Es ist daher jetzt M_2 konstant und M_1 verschieden. Hier zeigen die Mengen p des ersetzten Lösungsmittels keinen unmittelbar ersichtlichen Zusammenhang mit den Molekulargewichten. Die Zahlen m der verdrängten Mole bleiben in der Mehrzahl der Fälle unter 1.

Aus der Tabelle 3 und den folgenden sehen wir, daß die Mengen des im Liter enthaltenen Lösungsmittels relativ weniger voneinander verschieden sind als die Mengen der verdrängten

Mole, da die ersten absolut größer sind. Würden wir nicht ein ganzes Mol, sondern nur einen Bruchteil davon gelöst haben, so würden natürlich die Differenzen zwischen den P noch kleiner sein. Daher konnte auch Mühlenbein zu dem Ergebnis kommen, daß in $^1/_8$-molekularen Lösungen die Mengen der darin enthaltenen Mengen des Lösungsmittels nur um 0,3 % um einen Mittelwert schwanken. Daß dagegen Differenzen gleicher Größerordnung wie die oben besprochenen auftreten auch bei den Ergebnissen Mühlenbeins, wenn man die Zahlen der verdrängten Mole ins Auge faßt, ergibt sich aus den Tabellen 32 bis 36 auf Seite 26 bis 29, in denen die diesbezüglichen Werte Mühlenbeins einer Umrechnung unterworfen worden sind. Allerdings stimmen die Zahlen m für die $^1/_1$-normalen Lösungen bei den von Mühlenbein untersuchten Stoffen im Vergleich zu den in Tabelle 3 angegebenen etwas besser überein, sie weichen weniger von dem normalen Wert 1,000 ab, aber es ist leicht ersichtlich, daß dies an der Auswahl der Stoffe liegt. Zudem betragen die Abweichungen immerhin bis fast 30 % bei p-Dichlorbenzol. Für die Mengen P dagegen hatte Mühlenbein bei $^1/_1$-normalen Lösungen einen Mittelwert von 784 g Benzol gefunden, von dem Abweichungen bis zu 2 % stattfanden. Für $^1/_2$-normale Lösungen war der Mittelwert 830 mit Abweichungen bis 1 %, für $^1/_4$-normale Lösungen 852 mit Abweichungen bis $^1/_2$ % und endlich für $^1/_8$-normale Lösungen 864 mit Abweichungen bis 0,3 %. Die Ergebnisse für Lösungen in Methylalkohol, Äthylalkohol, Isobutylalkohol und Chloroform waren hinsichtlich der prozentualen Abweichungen nahezu dieselben. Das Lösungsmittel hat also nur geringen Einfluß. Aus dem Vergleich der Werte von m für verschieden konzentrierte Lösungen in den Tabellen 32 bis 36 geht hervor, daß das Verhältnis der Zahlen m zu einander mit der Konzentration sich nicht wesentlich ändert.

Wie eben gezeigt, ersetzen sich einige Stoffe in fast gleichen molekularen Mengen. Untersucht man daraufhin etwa die Tabelle 32, so erkennt man, daß es vor allem die Monoderivate

des Benzols sind, welche ein solches einheitliches Verhalten zeigen. Allerdings eine größere Übereinstimmung besteht wiederum nur innerhalb einzelner Gruppen. So ersetzen sich ziemlich genau gleiche Mole von Anilin, Benzol, Phenol einerseits und Cyanbenzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol andererseits. Ebenso stehen sich wieder die Biderivate des Benzols nahe, wie Dichlorbenzol, Chlornitrobenzol, o-Chlorphenol. Wie man sieht, handelt es sich aber selbst hier nur um eine begrenzte Regelmäßigkeit, die nur innerhalb nahe verwandter Stoffgruppen besteht.

Gehen wir zu anderen Lösungsmitteln über und betrachten wir immer das betreffende Lösungsmittel als normal, so ändern sich die Zahlen der verdrängten Mole je nach der Natur des Lösungsmittels. In ameisensaurem Methyl sind die Zahlen der von den gelösten Stoffen verdrängten Mole m sehr groß. Das oleïnsaure Äthyl ersetzt beinahe 6 Mole des ameisensauren Methyl. Damit im Zusammenhang sind auch die Mengen des in den Lösungen enthaltenen Lösungsmittels sehr verschiedene.

Essigsaures Äthyl gibt fast dasselbe Bild wie Benzol, während bei Lösungen in trichloressigsaurem Äthyl die Zahlen der verdrängten Mole alle unter 1 bleiben.

Fragen wir, wie sich in verschiedenen Lösungen die ersetzte Menge des jeweiligen Lösungsmittels zu der noch in der Lösung enthaltenen verhält, so geben uns auf diese Frage am besten die Tabellen 16 bis 31 Antwort. Das Verhältnis $\frac{P}{p}$ ist für Lösungen eines und desselben Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln wenig verschieden von einem konstanten Mittelwert, wie auf Grund der Berechnung von P und p zu erwarten ist.

Von den in den Tabellen noch enthaltenen Zahlen m' werden wir erst im 2. Teile dieser Arbeit Gebrauch machen.

Lösungen von festen Stoffen.

Bei den Lösungen von festen Stoffen in flüssigen, Tabelle 37 bis 69, sind die Tabellen voran gestellt, welche das betreffende

Material für Lösungen von einem bestimmten Stoff in verschiedenen Lösungsmitteln enthalten. Die Zahlen haben die früher angegebene Bedeutung. Für die bisher untersuchten Fragen finden wir hier, wie man sich leicht an der Hand der Tabellen überzeugen kann, entsprechende Ergebnisse wie bei den Lösungen von flüssigen in flüssigen Stoffen. Erst im zweiten Teile werden wir von diesen Tabellen weiteren Gebrauch machen und auf Einzelheiten eingehen. Jetzt sei nur das allgemeine Ergebnis hervorgehoben. Die Mengen des in den Lösungen enthaltenen Lösungsmittels, die ersetzten Mengen oder die ersetzten Mole sind verschieden, wenn auch die Werte nicht so große Schwankungen aufweisen wie bei den Lösungen von flüssigen Stoffen. Die geringste Menge des Lösungsmittel, nämlich 1,277 Mole bei Benzol, ersetzt 1 Mol m-Dinitrobenzol, die größte 1 Mol Stearinsäure, nämlich 3,551 Mole.

Auch über die Lösungen von festen Stoffen in festen ist nichts wesentlich Neues zu sagen, sie schließen sich vollkommen in ihrem Verhalten den übrigen Lösungen an. Über feste Lösungen im allgemeinen und über das Experimentelle wird noch einiges im zweiten Teile bei Besprechung der Volumänderungen zu sagen sein.

Bei allen bisherigen Betrachtungen und Berechnungen sind als Molekulargewichte der gelösten flüssigen und festen Stoffe die den betreffenden Stoffen im Gaszustand zukommenden gewählt worden. Es ist also die der Van der Waals'schen Theorie zugrunde liegende Voraussetzung gemacht, daß die Stoffe unimolekular seien. Mit den oben erhaltenen Ergebnissen würde aber ebenso gut die Auffassung vereinbar sein, daß die Flüssigkeitsmolekeln hochmolekulare Komplexe sind, so daß z. B. die Flüssigkeitsmolekel des Benzols aus der vierfachen Anzahl von Einzelmolekeln wie die vielleicht selbst komplexe Molekel des oleïnsauren Äthyls bestehen würde, weil dieses nach Tabelle 3 vier Mole Benzol ersetzt.

2. Teil.

Volumänderung beim Lösen.

Wir hatten bisher in den Tabellen die Zahlen m' noch nicht berücksichtigt. m' bedeutet die Anzahl der Mole des Lösungsmittels, die in dem Volum eines Moles des gelösten Stoffes enthalten sind. Wie schon auf Seite 13 gesagt, stimmt m mit m' überein, wenn keine Volumänderung beim Lösen eintritt, wenn also die Summe der Volumina der Komponenten vor dem Lösungsvorgang gleich ist dem Volumen der Lösung. Die Abweichungen zwischen m und m' sind also ein Maß für die Volumänderungen beim Lösen. Wenn ein Mol eines gelösten Stoffes, das ein bestimmtes Volum v hat, in einem Liter Lösung mehr Mole des Lösungsmittel ersetzt als in diesem Volumen v des gelösten Stoffes von dem reinen Lösungsmittel enthalten sind, so muß die Lösung ein größeres Volum haben als die Summe der Volumina der Komponenten, es muß also eine Ausdehnung stattgefunden haben. Umgekehrt muß, wenn ein Mol weniger verdrängt, Volumverminderung stattgefunden haben. Also entspricht einem Überwiegen von m, das wir als positive Abweichung bezeichnen, eine Dilatation, dem Überwiegen von m', das wir als negative Abweichung bezeichnen, eine Kontraktion.

Volumänderung beim Lösen von flüssigen Stoffen in flüssigen.

Die Tabellen 3 bis 31 geben uns die Möglichkeit zu untersuchen, ob irgend ein Stoff hinsichtlich seines Einflusses auf das Volumen der Lösung eine Regelmäßigkeit aufweist, sei es nun als Lösungsmittel oder als gelöster Stoff. Vor allem können wir die Frage untersuchen, ob ein Stoff in Lösungen immer das

Volumen im gleichen Sinn beeinflußt. Es ist bekannt, daß Wasser mit allen Flüssigkeiten, mit denen es sich mischt, Kontraktion gibt. Andere Stoffe, wie Alkohol geben teils Kontraktion, teils Dilatation. Wasser ist der einzige Stoff, der in dieser Hinsicht auf Grund des vorliegenden Materials betrachtet werden kann*). Zwar sind die Volumänderungen schon sehr oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, aber teils nur gelegentlich zum Zwecke anderer Untersuchungen, oder um der exakten Kenntnis eines Einzelfalles willen, wie bei den Alkohol-Wasser-Gemischen. Es ist also niemals ein größeres einheitliches Versuchsmaterial gesucht worden. Aber auch das vorhandene Material ist noch nicht unter diesem Gesichtspunkt zusammengestellt worden. Im Anhang ist daher im Literaturverzeichnis auf die Arbeiten, bei denen Volumänderungen gemessen worden sind, besonders hingewiesen worden. Dieser bisherige Mangel erklärt auch, daß über die Volumänderungen Anschauungen verbreitet sind, die zu Unrecht bestehen. So sagt z. B. Horstmann**), daß bei den Lösungen Kontraktion vorherrsche gegenüber der Dilatation. Ich habe nach den in der Literatur sehr verstreuten Angaben festgestellt, daß unter etwa 110 verschiedenen Mischungen die Kontraktion allerdings etwas in der Mehrzahl sind, aber nur deshalb, weil darin die Lösungen in Wasser vorzugsweise untersucht sind. Zieht man diese ab, so sind die Dilatationen in der Mehrzahl, besonders wenn man noch die von mir beobachteten Fälle hinzunimmt, in denen vorwiegend Dilatation vorhanden ist, wenn überhaupt eine deutliche Volumänderung wahrnehmbar ist.

Vergleicht man m und m' in den Tabellen 1 bis 31, so sieht man, daß die Änderungen durchweg gering sind. Änderungen in der 3. Dezimale, die nicht nahe an die Einheit der

*) Z. B. an der Hand der Arbeit von J. Traube, Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, S. 323—337 und 338—347, 1895, wo insbesondere auch molekulare Lösungen untersucht sind.

**) In Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. I, 3. Braunschweig 1893.

2. heranreichen, können nicht zur Beurteilung der Volumänderung herangezogen werden. In Benzol gibt die größte Dilatation der Schwefelkohlenstoff. Auch die anderen Benzollösungen geben meist Dilatation, wenn auch geringere. Eine scheinbare, geringe Kontraktion beim essigsauren Äthyl dürfte im Hinblick auf die anderen Fettsäureester auf einen Fehler zurückzuführen sein. Ameisensaures Methyl zeigt als Lösungsmittel ohne Ausnahme eine etwas größere Dilatation. Essigsaures Äthyl gibt als Lösungsmittel sehr geringe Volumänderungen in den beobachteten Fällen, und zwar sowohl Kontraktion wie Dilatation. Nennenswert sind indessen nur die Kontraktion mit Nitrobenzol und die Dilatation mit Schwefelkohlenstoff. Die Volumänderungen beim benzoesauren Methyl und beim trichloressigsauren Äthyl bleiben meist innerhalb der Fehlergrenzen, nur benzoesaures Methyl in trichloressigsauren Äthyl gibt eine deutliche Dilatation. Chloressigsaures Äthyl läßt einen Einfluß im bestimmten Sinne nicht erkennen. Äthylbromid gibt immer Dilatation, ebenso Hexan. Äther zeigt kein einheitliches Verhalten. Paraldehyd zeigt Neigung zu Kontraktion.

Betrachtet man die Tabellen 16 bis 32, in denen Stoffe als gelöste untersucht sind, so läßt sich auch hier im allgemeinen ein einheitliches Verhalten des gelösten Stoffes hinsichtlich der Volumänderung nicht erkennen. Die Ergebnisse im einzelnen sind dieselben wie vorher. Wir können also feststellen, daß die etwa stattfindenden Volumänderungen sowohl vom Lösungsmittel wie vom gelösten Stoff abhängen, wenn auch nicht zu verkennen ist, daß gewisse Stoffe vorwiegend in dem einen oder anderen Sinne einen Einfluß ausüben.

Volumänderung beim Lösen von festen Stoffen in flüssigen.

Feste organische Stoffe sind bisher sehr selten in Lösungen von organischen Flüssigkeiten untersucht worden. Es kommen

hier nur einige Arbeiten von Dan Tyrer in Frage „Über das Volumen des gelösten Stoffes in Lösungen“*), wo auch feste Stoffe in Betracht gezogen werden. Die hier erhaltenen Ergebnisse sind zum Teil bei der Berechnung der Tabellen mit verwendet worden. Um jedoch dieselben Betrachtungen für diese Lösungen durchführen zu können, wie vorher für die Lösungen von flüssigen Stoffen in flüssigen, mußte gleichzeitig auf die Dichten der festen Stoffe Rücksicht genommen werden. Die Dichten waren nötig, um die Zahlen m′ berechnen zu können, mit deren Hilfe wir die gelösten und ungelösten Stoffe vergleichen. Bei Dan Tyrer spielen aber die Dichten der festen Stoffe selbst keine Rolle, er untersucht lediglich das Volumen der Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen. Überhaupt liegt für den genannten Vergleich der gelösten und ungelösten Stoffe noch kein Material vor. Ich habe die nach den Werten von Dan Dyrer für die gelösten Stoffe erhaltenen Werte m mit den nach meinen Dichtebestimmungen für die festen Stoffe Phenanthren, p-Dibrombenzol und Azobenzol erhaltenen m′ zusammengestellt. Daß die Zahlen annähernd vergleichbar sind, geht aus der Übereinstimmung der Werte hervor, die in einigen Fällen erhalten wurden, welche von Dan Tyrer wie auch von mir untersucht wurden. Zum Vergleich sind in Tabelle 41 auf Seite 31 für p-Dibrombenzol in Benzol sowohl meine Werte als auch die Dan Tyrers angegeben. Zu beachten ist dabei, daß die den Zahlen m beigesetzten Zahlen m′ berechnet sind aus den von mir bestimmten Dichten der gelösten Stoffe und den Dichten der reinen Lösungsmittel bei Dan Tyrer; also bezeichnet m′ die Mole des Lösungsmittels nach Dan Tyrer, die in dem Volum eines Moles des von mir untersuchten festen Stoffes enthalten sind. Da die Dichten für die gleichen Lösungsmittel bei mir und Dan Tyrer etwas differieren, so sind auch die m′ nicht ganz gleich. Die Ver-

*) J. chem. Soc. 97 II, S. 2620 bis 2634, 1910, und 99, S. 871 bis 880, 1911.

gleichswerte sind nach der Tabelle 41 für eine Lösung von p-Dibrombenzol in Benzol

m	m′	
1,397	1,189	nach meinen Beobachtungen
1,385	1,191	nach Dan Tyrer

In Anbetracht der größeren Versuchsfehler bei der Dichtebestimmung der festen Stoffe ist diese Übereinstimmung befriedigend, zumal da jetzt vor allem die Differenzen zwischen m und m′ betrachtet werden sollen. Diese sind aber, wie ein Blick auf die Tabellen 41 und 42 lehrt, bedeutend größer als bei den Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten und sie haben fast alle den gleichen Sinn, sie weisen alle auf Dilatation hin.

Während bei den Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten ein charakteristischer Einfluß des gelösten Stoffes nicht zu erkennen war, ist ein solcher bei den festen Stoffen ganz unverkennbar vorhanden. Beim Naphtalin (Tabelle 37) betragen die Volumänderungen in den verschiedenen Lösungsmitteln bezogen auf ein Mol des gelösten Stoffes 10%, d. h. m ist um 10% größer als m′. Die größten Volumzunahmen finden im Äthylenbromid und acetessigsauren Äthyl mit 17% statt, die kleinsten beim chloressigsauren Äthyl mit nur 2%. Beim Phenanthren sind die Volumänderungen bedeutend kleiner. Das Maximum liegt wieder beim Äthylenbromid und acetessigsauren Äthyl mit 10%, sonst sind die Volumänderungen kleiner. In Äthyläther zeigt das Phenanthren sogar eine Kontraktion, ebenso im ameisensauren Methyl und essigsauren Methyl. Die gleichsinnigen und relativ großen Volumänderungen beim Lösen von Naphtalin legen den Gedanken nahe, sie als die Volumänderungen für den Übergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand zu deuten. In Rücksicht auf das abweichende Verhalten des Phenanthren und anderer Stoffe müssen wir jedoch daneben auch einen spezifischen Einfluß des gelösten Stoffes wie auch des Lösungsmittels annehmen. Die übrigen untersuchten Stoffe schließen sich in ihrem Verhalten meist an das Naphtalin

an. Die Palmitinsäure und Stearinsäure zeigen im allgemeinen große Dilatationen, nur im Hexan Kontraktion. Allerdings liegen hier stark extrapolierte Werte zugrunde, denn es ist z. B. eine gesättigte Lösung von Palmitinsäure in essigsaurem Äthyl noch nicht $^1/_4$-normal. Die Werte sind daher im einzelnen mit Vorsicht aufzunehmen. Das p-Dibrombenzol zeigt deutliche und gleichmäßige Dilatation. 1 Mol p-Dibrombenzol verdrängt in der Lösung im Mittel 10 bis 20% mehr Mole des Lösungsmittels als seinem Volum im festen Zustand entspricht. Das Azobenzol zeigt in Paraldehyd und Äther Kontraktion, in den anderen Lösungsmitteln aber deutliche, zum Teil sehr große Dilatation. Im chloressigsauren Äthyl und buttersauren Propyl erreicht sie gegen 30%. Die Lösungen des Azobenzols in essigsaurem Äthyl und Nitrobenzol sind sowohl von Dan Tyrer wie von mir untersucht worden und es hat sich ziemlich genau dasselbe ergeben. Nach meinen Beobachtungen ergeben sich im essigsauren Äthyl 8% Dilatation, nach denen von Dan Tyrer 9%, im Nitrobenzol ergeben sich beide Male übereinstimmend 12%. Wie man aus der Tabelle erkennt gibt das Azobenzol sehr schwankende Volumänderungen und man wird wohl auf Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel in einigen Fällen schließen müssen. Von den folgenden Stoffen, die in den Tabellen 43 bis 47 untersucht sind, sind leider die Volumänderungen nur beim Diphenyl zu verfolgen, da für die festen Stoffe Acenaphten, Benzil, m-Dinitrobenzol und Triphenylmethan keine hinreichend sicheren Dichtebestimmungen vorliegen. Beim Diphenyl ergeben sich zum Teil ziemlich große Dilatationen, so beim Hexan 17%, beim Äther 20%. Wenn auch den Werten nicht allzu große Bedeutung beigemessen werden kann, da die Dichte des Diphenyls nicht die des für die Lösungen verwendeten Präparates ist, so läßt sich doch erkennen, daß die Volumänderungen ziemlich gleichmäßig sind. Nur im Chloroform findet eine Kontraktion von etwa 2% statt.

Untersucht man an der Hand der Tabellen 48 bis 73 den

Einfluß des Lösungsmittels, so erkennt man, daß dieser verschiedenen gelösten Stoffen Stoffen gegenüber zwar oft der gleiche ist, aber doch durchaus nicht immer. Unter den Estern ist das Verhalten des essigsauren Amyls charakteristisch; Naphtalin, Phenanthren und p-Dibrombenzol geben darin sehr geringe Dilatation. Das benzoesaure Methyl, acetessigsaure Äthyl und chloressigsaure Äthyl verhalten sich ähnlich wie die Fettsäureester. Ganz abweichend ist der Einfluß des Äthers. In diesem ist die Dilatation nur gering beim Naphtalin und p-Dibrombenzol, sie verkehrt sich aber sogar in das Gegenteil beim Phenanthren und Azobenzol. Ebenso zeigt das Paraldehyd ein besonderes Verhalten. Hier geben Naphtalin und Azobenzol eine deutliche Kontraktion. Diese Neigung, Lösungen unter Kontraktion zu bilden, hatten wir beim Paraldehyd schon bei den Lösungen von flüssigen Stoffen in flüssigen konstatiert. In Äthylalkohol, Chloroform und Toluol ist das Verhalten der gelösten Stoffe ähnlich wie im Benzol.

Wir können also feststellen, daß der Lösungsvorgang fester Stoffe mit Volumänderung und zwar vorwiegend mit Dilatation verbunden ist, welche in erster Linie von der Natur des festen Stoffes, in zweiter Linie von der Natur des flüssigen Stoffes abhängig ist. Den genaueren Zusammenhang zwischen der Volumänderung und der Natur des gelösten Stoffes nachzuweisen, muß einer besonderen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Lösungen fester Stoffe bei verschiedenen Temperaturen.

In den folgenden Tabellen soll der Einfluß der Temperatur auf Lösungen von festen Stoffen untersucht werden. Die Tabellen sind teils nach eigenen Beobachtungen, (1, 3 und 4), teils nach solchen von Dan Tyrer (2, 5 und 6) berechnet worden. Über das Experimentelle ist bereits auf Seite 7 das nötige gesagt. d ist die Dichte des reinen Lösungsmittels, d_1 die der Lösung,

δ und δ_1 sind die entsprechenden Differenzen für je zwei Temperaturen t. Die Konzentration ist eine willkürlich für die Anfangstemperatur gewählte. Sie ist in jeder Tabelle oben angegeben.

Tabelle 1.

9,17 g m-Dinitrobenzol in 100 g Chloroform.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	1,4764		1,4804	
		0,0218		0,0212
30°	1,4546		1,4592	
		0,0234		0,0229
40°	1,4312		1,4363	
		0,0244		0,0233
50°	1,4068		1,4130	
		0,0269		0,0248
60°	1,3799		1,3882	

Tabelle 2.

6,42 g m-Dinitrobenzol in 100 g essigsaurem Äthyl.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	0,9008		0,9228	
		0,0126		0,0123
30°	0,8882		0,9105	
		0,0122		0,0122
40°	0,8760		0,8983	
		0,0124		0,0123
50°	0,8636		0,8860	
		0,0125		0,0125
60°	0,8511		0,8735	

Tabelle 3.

11 g Azobenzol auf 100 g Chloroform.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	1,4764		1,4254	
		0,0218		0,0205
30°	1,4546		1,4049	
		0,0234		0,0415
40°	1,4312			
		0,0244		$= 2 \cdot 0{,}0208$
50°	1,4068		1,3634	
		0,0269		0,0282
60°	1,3799		1,3352	

Tabelle 4.

5,95 g p-Dibrombenzol in 100 g Chloroform.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	1,4764		1,4823	
		0,0218		0,0212
30°	1,4546		1,4611	
		0,0234		0,0242
40°	1,4312		1,4369	
		0,0244		0.0251
50°	1,4068		1,4118	
		0,0269		0,0261
60°	1,3799		1,3859	

Tabelle 5.

Molekulare Lösung von Phenanthren in Benzol.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	0,8788		0,9176	
		0,0108		0,0095
30°	0,8680		0,9083	
		0,0107		0,0093
40°	0,8573		0,8990	
		0,0106		0,0090
50°	0,8467		0,8900	
		0,0107		0,0094
60°	0,8360		0,8806	

Tabelle 6.

Molekulare Lösung von m-Dinitrobenzol in Benzol.

t	d	δ	d_1	δ_1
20°	0,8788		0,9455	
		0,0108		0,0100
30°	0,8680		0,9355	
		0,0107		0,0096
40°	0,8573		0,9259	
		0,0106		0,0098
50°	0,8467		0,9161	
		0,0107		0,0095
60°	0,8360		0,9066	

Vergleichen wir die Differenzen der Dichten von 10^0 zu 10^0 bei den reinen Lösungsmitteln mit den entsprechenden Differenzen der Lösungen, so ergibt sich folgendes. Die Dichten des reinen Lösungsmittels und der Lösung ändern sich nahezu in gleicher Weise. Der Einfluß des gelösten Stoffes ist gering.

Z. B. geht die Dichteänderung der Lösung von m-Dinitrobenzol in Chloroform der des Lösungsmittels genau so parallel wie die der Lösung in Benzol, obwohl beim Chloroform ein Anwachsen der δ mit der Temperatur stattfindet, beim Benzol nicht. Berechnen wir daher die Mengen Chloroform, die ein Mol m-Dinitrobenzol verdrängt bei verschiedenen Temperaturen, so erhalten wir mit der Temperatursteigerung abnehmende Mengen. p sei die ersetzte Menge Chloroform in Grammen, berechnet nach (Tabelle 1) Ergebnissen von Dan Tyrer.

t	p
15^0	168,96
20^0	165,23
30^0	163,89
40^0	161,90
50^0	160,23
60^0	156,85

Relativ nimmt also die Wirksamkeit eines Moles m-Dinitrobenzol gegenüber dem Chloroform, d. h. die Menge des verdrängten Lösungsmittels Chloroform, ab; absolut bedeutet dies, daß die Wirksamkeit des Chloroforms zunimmt, während die des m-Dinitrobenzols in dem betrachteten Temperaturinterwall nahezu konstant bleibt. Würden wir also unsere früher für 25^0 aufgestellten Tabellen für höhere Temperaturen bestimmen, so würden wir für m und m' im wesentlichen dieselben Differenzen erhalten. Die Volumänderung beim Lösen fester Stoffe ist in einem größeren Temperaturinterwall in erster Annäherung unabhängig von der Temperatur.

Löslichkeit fester Stoffe.

Es ist bisher immer davon die Rede gewesen, wie viel Mole des Lösungsmittels in 1 l ein Mol eines festen gelösten Stoffes verdrängt. Tatsächlich konnte diese Frage nur durch Extrapolation beantwortet werden, da die Löslichkeit der meisten Stoffe

zu gering ist. Gelegentlich wurde diese Löslichkeit bestimmt. Es stellte sich dabei in einigen Fällen eine annähernde Proportionalität zwischen der Löslichkeit und dem Volum eines Moles des betreffenden Lösungsmittels heraus. Die Löslichkeit wurde einfach durch Eintragen der Substanz in eine bestimmte Menge Lösungsmittel bestimmt. Es wurde sowohl die auf die Gewichts- wie die auf die Volumeinheit des Lösungsmittels entfallende Menge des gelösten Stoffes in einer gesättigten Lösung berechnet. Die Zahlen besitzen keine große Genauigkeit, sie sollen nur zu einer allgemeinen Orientierung dienen. lp bedeutet die Löslichkeit bezogen auf die Gewichtseinheit, lv die für die Volumeinheit und zwar immer für 25°, MV des Molekularvolumen.

Löslichkeit von Palmitinsäure.

Lösungsmittel	lp	lv	MV
Ameisensaures Methyl .	0,025	0,023	62,1
Essigsaures Methyl . .	0,078	0,072	80,0
„ Äthyl . .	0,107	0,096	98,8
„ Amyl . .	0,166	0,143	150,5
Propionsaures Methyl .	0,099	0,090	96,9
„ Äthyl .	0,105	0,093	115,5
Buttersaures Methyl .	0,100	0,089	114,1
„ Äthyl . .	0,105	0,091	132,9
„ Propyl .	0,106	0,092	149,9

Die Löslichkeit der Palmitinsäure in den Estern zeigt also ein deutliches Anwachsen mit dem Molekularvolumen des Lösungsmittels. Zuerst wächst sie schneller, zuletzt langsamer als das Molekularvolumen. Dabei ist sowohl ein Anwachsen mit dem Säurerest wie auch mit dem Alkyl vorhanden, ebenso wie beim Molekularvolumen. Dabei ist es ziemlich gleichgültig, ob man auf die Gewichts- oder die Volumeinheit bezieht; das erstere scheint etwas größere Gesetzmäßigkeit zu bieten. Während hier also deutlich ausgeprägte Unterschiede für verschiedene Lösungs-

mittel bestehen, ist dies bei Azobenzol nicht der Fall. Ich erhielt hier folgende Zahlen.

Löslichkeit von Azobenzol.

Lösungsmittel	lp	lv	MV
Ameisensaures Methyl .	0,466	0,450	62,1
Essigsaures Amyl . .	0,441	0,381	150,5
Buttersaures Methyl .	0,622	0,556	114,1

Die Löslichkeit des Azobenzol ist in diesen drei Lösungsmitteln ziemlich gleich. Wenn auch bei den Lösungen des Azobenzol, wie schon früher hervorgehoben, es sehr schwer ist, zu entscheiden, ob eine Lösung gerade gesättigt ist, so kann doch auf Grund der obigen Zahlen ein durchaus verschiedenes Verhalten von Azobenzol und Palmitinsäure festgestellt werden. Zum Vergleich wurde die Palmitinsäure noch in einigen Lösungsmitteln verschiedener chemischer Natur untersucht.

Löslichkeit von Palmitinsäure.

Lösungsmittel	lp	lv	MV
Äthyläther	0,328	0,232	104,5
Äthylalkohol	0,119	0,094	58,4
Chloressigsaures Äthyl .	0,011	0,013	107,1

In den ersten beiden dieser Stoffe ist die Löslichkeit der Palmitinsäure bedeutend größer, im letzten bedeutend kleiner als in den Estern. Die Verschiedenheit der Löslichkeit in Alkohol und Äther entspricht einer Verschiedenheit der Molekularvolumina in gleichem Sinne. Es ist also nicht so, wie es zunächst scheinen könnte, daß etwa die bei der Löslichkeit der Palmitinsäure beobachtete Gesetzmäßigkeit lediglich an einem Stoff von geringer Löslichkeit in den betreffenden Lösungsmitteln gebunden wäre.

In der folgenden Tabelle sind die Löslichkeitswerte verschie-

dener Stoffe in einem Lösungsmittel, in ameisensaurem Methyl, enthalten. M ist das Molekulargewicht.

Gelöster Stoff	lp	lv	M	MV
Palmitinsäure . . .	0,025	0,023	240	254
Stearinsäure	0,013	0,012	284	295
Naphtalin	0,339	0,328	128	112
Phenanthren	0,261	0,252	178	151
Azobenzol	0,466	0,451	154	153
p=Dibrombenzol . . .	0,284	0,275	236	106

Eine einfache Gesetzmäßigkeit besteht bei chemisch sehr weit auseinander stehenden Stoffen weder für die gelösten Stoffe noch für die Lösungsmittel. Für chemisch nahe stehende Stoffe ist aus der Tabelle zu erkennen, daß ein Stoff um so schwerer löslich ist je größer sein Molekularvolumen ist. Dies sehen wir an Stearinsäure und Palmitinsäure, Naphtalin und Phenanthren.

Dagegen ist irgend eine Gesetzmäßigkeit hinsichtlich der chemischen Verwandschaft von Lösungsmittel und gelöstem Stoff nicht zu erkennen. So ist z. B. Palmitinsäure in oleïnsaurem Äthyl nur in verschwindender Menge löslich, obwohl sich beide chemisch sehr nahe stehen.

Um die angedeuteten Fragen noch etwas weiter untersuchen zu können sind noch einige Werte lp und lv nach einer Arbeit von Speyer*) berechnet worden und für 25° interpoliert worden.

Löslichkeit von Naphtalin.

Lösungsmittel	lp	lv	m
Methylalkohol . . .	0,101	0,079	0,0246
Äthylalkohol	0,117	0,092	0,0171
Propylalkohol . . .	0,102	0,081	0,0134
Chloroform	0,488	0,723	0,0125
Toluol	0,419	0,360	0,0094

*) C. L. Speyer, Amer. Journ. of Sc. 164, S. 293—302. 1902.

Löslichkeit von Acenaphten.

Lösungsmittel	lp	lv	m
Methylalkohol . . .	0,031	0,024	0,0246
Äthylalkohol . . .	0,051	0,040	0,0171
Propylalkohol . . .	0,042	0,034	0,0134
Chloroform	0,434	0,643	0,0125
Toluol	0,343	0,295	0,0094

Löslichkeit von Chloralhydrat.

Wasser	8,314	8,288	0,0554
Äthylalkohol	7,350	5,781	0,0171
Chloroform	5,114	7,580	0,0125
Toluol.	6,234	5,368	0,0094

Löslichkeit von Urethan.

Wasser	4,655	4,640	0,0554
Methylalkohol . . .	4,734	3,728	0,0246
Äthylalkohol . . .	2,936	2,311	0,0171
Propylalkohol . . .	2,157	1,729	0,0134
Chloroform	1,140	1,690	0,0125
Toluol	0,423	0,364	0,0093

Die Zahlen m bedeuten die Zahlen der Mole in der Volumeinheit, im ccm. Sie sind also umgekehrt proportional dem Molekularvolumen.

Naphtalin und Acenaphten zeigen hinsichtlich ihrer Löslichkeit ein übereinstimmendes Verhalten. Auffallend ist die geringe Löslichkeit in Methylalkohol gegenüber der in Äthylalkohol und Propylalkohol. Chloroform und Toluol zeigen ein bedeutend größeres Lösungsvermögen.

Viel einheitlicher und regelmäßiger ist der Verlauf der Löslichkeit von Urethan, welches in Wasser sehr leicht löslich ist. lv nimmt gleichzeitig mit m ab; der Verlauf von lv ist also umgekehrt wie bei Palmitinsäure in der Estern, wo die Löslichkeit

mit dem Molekularvolumen wächst. Deshalb ist in den letzten Tabellen die Zahl m eingeführt.

Bei Speyer ist die Löslichkeit in Molen auf je 100 Mole Lösungsmittel angegeben. Jedoch treten hier weniger Gesetzmäßigkeiten hervor als bei den Werten lp und lv.

Zusammenfassend können wir sagen, daß für homologe Reihen ein gewisser Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Molekularvolumen besteht. Die Größenordnung der Löslichkeit aber und selbst der Sinn derselben ist von anderen Faktoren abhängig.

Volumänderung bei Bildung von festen Lösungen.

Es wurde versucht die bisher selten untersuchten festen Lösungen ebenfalls im Rahmen der bisherigen Betrachtungen zu untersuchen. In den Tabellen 70 bis 73 sind die Ergebnisse enthalten.

Zunächt ist es schwer zu entscheiden, ob es sich um eine feste Lösung oder nur um ein Gemenge handelt. Im vorliegenden Falle wurden die fraglichen Lösungen durch Zusammenschmelzen erhalten, also aus flüssigen Gemischen. Nun scheiden sich aber in vielen Fällen aus Gemischen die festen Stoffe nicht als feste Lösungen aus, sondern entweder fällt zunächst ein einziger Stoff aus, was der gewöhnliche Fall ist, oder aber es scheidet sich bei bestimmter Zusammensetzung des Gemisches ein entektisches Gemenge aus, das dieselbe Zusammensetzung aufweist wie die flüssige Phase. Würde es sich um einen dieser Fälle handeln, so müßten die Eigenschaften der Komponenten unverändert in dem Gemenge vorhanden sein, insbesondere müßte die Summe der Volumina der Komponenten gleich dem Volumen des Gemenges sein. Die Tatsache aber, daß die m und m′ so sehr auseinanderweichen, daß sie nicht durch Versuchsfehler erklärt werden können, zumal da sie immer im gleichen Sinne auseinandergehen, zeigt, daß es sich nicht bloß um Gemenge

handelt. Besonders deutlich wird dies, wenn wir zum Vergleich eine Schmelze von 1 Mol Stearinsäure in Palmitinsäure heranziehen. Unter Beibehaltung der früheren Bezeichnung haben wir hier:

d	P	p	m	m′	M_1	M_2
1,002	718	289	1,129	1,159	256	284

Hier haben wir also eine im Verhältnis zu den Differenzen bei den anderen Stoffpaaren auf Seite 41 geringe Differenz zwischen m und m′, es liegt also sicher keine beträchtliche Volumänderung vor. Da es sich hier um zwei sehr nahe verwandte Stoffe handelt, ist dies nicht verwunderlich. Daß wir aber trotzdem auch in diesem Falle eine feste Lösung annehmen müssen, geht aus der Tatsache hervor, daß Mischungen von zwei Fettsäuren einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als die beiden einzelnen Komponenten, in vollkommener Übereinstimmung mit den Erscheinungen bei Legierungen und Lösungen. Wenn aber in diesem Falle eine feste Lösung vorliegt, dann ist dies erst recht der Fall bei den anderen Stoffpaaren, die bedeutend größere Differenzen zwischen m und m′ aufweisen.

Nehmen wir also in den untersuchten Fällen feste Lösungen an, so können wir sagen, daß die Bildung fester Lösungen mit Volumvermehrung verbunden ist. Gegenüber den bisher betrachteten Lösungen zeigen sie somit ein ganz besonderes Verhalten. Denn bei Lösungen von flüssigen Stoffen in flüssigen wiesen die Volumänderungen keinen bestimmten Sinn auf, und bei den Lösungen von festen Stoffen in flüssigen hatten wir die Volumänderungen, soweit sie eine Volumvergrößerung darstellten, in erster Linie auf den Übergang aus dem einen in den anderen Aggregatzustand zurückgeführt, was hier nicht möglich ist, da es sich nur um den festen Zustand handelt.

In den vorhergehenden Ausführungen haben wir die Volumänderungen bei der Bildung von Lösungen untersucht. Im folgenden wollen wir untersuchen, von welchen Faktoren diese Volumänderungen abhängig sind. Um die Abhängigkeit des

Volumens oder der Dichte eines flüssigen oder festen Stoffes von der Temperatur und dem Druck verfolgen zu können, braucht man zwei Konstanten, den Ausdehnungskoeffizienten der Temperatur und den Kompressibilitätskoeffizienten. Man könnte daher vermuten, daß diese Größen auch mit den Volumänderungen beim Lösen in Zusammenhang stehen. Wie wir sehen werden, bestätigt sich diese Vermutung. Zunächst aber lassen die beiden Koeffizienten einen Zusammenhang mit einer anderen Größe, der Atomkonzentration, erkennen.

Atomkonzentration.

In homologen Reihen ändern sich die Molekularvolumina und damit im Zusammenhang viele andere Eigenschaften gesetzmäßig. Wir haben es jedoch immer nur mit einer mehr oder weniger guten Annäherung zu tun. Handelt es sich darum, die Abweichungen für verschiedene Reihen oder für Einzelglieder dieser Reihen an verschiedenen Stellen zu vergleichen, so bieten die Molekularvolumina keine geeigneten Vergleichsgrößen. Um Gesetzmäßigkeiten in den Abweichungen, gewissermaßen, um die Gesetzmäßigkeiten zweiter Ordnung zu finden, muß man diejenigen, in die man bereits einen Einblick bekommen hat, möglichst zurücktreten lassen. Im vorliegenden Falle geschieht dies mittels Division durch die Zahl der in der Molekel enthaltenen Atome. Auf diese Weise erhält man das mittlere Atomvolumen. In folgenden soll jedoch nicht das mittlere Atomvolumen, sondern sein reziproker Wert, die mittlere Atomkonzentration C verwendet werden. Diese wird also erhalten, dadurch, daß man die Zahl der Atome durch das Molekularvolumen MV dividiert, es ist also $C = \frac{n}{MV}$. Da es bei diesen Zahlen C nicht auf die absolute Größe ankommt, sind sie mit 10000 multipliziert worden.

Ich habe zunächst die Atomkonzentration für die Fettsäureester bei den Siedepunkten berechnet und zwar nach den bei

Elsässer*) angegebenen Werten. Die Tabelle ist so angelegt, daß in horizontaler Reihe immer die Ester mit gleichem Alkyl-, in vertikaler Reihe die Ester mit gleichem Säurerest stehen.

	Ameisen-	Essig-	Propion-	Butter-	Isobutter-	Valeriansaures
Methyl	1269	1321	1331	1337	1327	1340
Äthyl	1288	1315	1331	1326	1323	1340
Propyl	1307	1323	1330	1319	1313	1320
Isobutyl	1305	1325	1317	1293	1294	1323
Amyl	1363	—	1352	1323	—	1314

Wie man sofort sieht, ist unsere obige Forderung erfüllt, wir haben in der Atomkonzentration beim Siedepunkt eine Größe gefunden, die nur wenig um einen Mittelwert schwankt.**) Die regelmäßige Steigerung der Molekularvolumina war eben durch die Zahl der Atome in der Molekel bestimmt und durch die Division mit dieser Zahl ist nun die Wirkung anderer Faktoren deutlich hervorgetreten. So tritt z. B. das ameisensaure Methyl entsprechend seinen sonstigen abweichenden Eigenschaften deutlich gegenüber den anderen Estern hervor, während die übrigen Ester alle fast dieselbe Atomkonzentration haben. Der mittlere Wert ist etwa 1320. Davon betragen die meisten Abweichungen kaum 1%. Wir können also sagen, daß die Ester in gleichen Volumina gleiche Zahlen von Atomen enthalten. Wie wir weiterhin auf Seite 69 feststellen werden, gilt dies mit etwas größeren Abweichungen für alle Verbindungen, welche nur C, H und O enthalten. Die folgende Tabelle ist nach Horstmann***) zusammengestellt und die C ebenso wie oben berechnet, C_0 für den Nullpunkt und C_K für die Siedepunkte der betreffenden Stoffe. Um zu zeigen, inwiefern die Größe C eine bessere Übersicht gestattet, ist das Molekularvolumen MV beim Siedepunkt nochmals beigesetzt.

*) E. Elsässer, Über die spezifischen Volumina der Ester der Fettsäurereihe. Ann. d. Chem. 218, S. 302—338, 1883.

**) Für gleiche Temperaturen gilt dies nicht, wie sich auf S. 70 zeigen wird.

***) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. I, 3. Braunschweig 1893.

	K	MV	n	C_o	C_K
Allylalkohol	96,5	74,0	10	1504	1352
Aceton	56,3	77,2	10	1401	1295
Oktylen	123	177,2	24	1567	1354
Xylolhydrür	118	164,8	24	1675	1456
Cymol	175	184,5	24	1575	1301
Naphtalinhydrür . . .	200	171,2	24	1687	1402
Anilin	184	106,4	14	1563	1315
Mesytilen	164	162,4	21	1536	1293
Allyltoluol	162	161,9	21	1536	1297
Propylbenzol	158	161,8	21	1538	1298
n-Propylalkohol . . .	97,4	81,2	12	1635	1478
n-Butylalkohol	117	101,9	15	1668	1450
Iso-Butylalkohol . . .	108	102,1	15	1656	1472
n-Buttersäure	162,5	108,2	14	1553	1469
Iso-Buttersäure	154,1	108,9	14	1535	1294
n-Heptan	98,4	162,6	23	1612	1415
Iso-Heptan	90,3	162,0	23	1603	1420
n-Hexan	69	140	20	1571	1429
Diisopropyl	58	136,5	22	1589	1465
Dipropyläther	91	150,9	21	1571	1392
Dipropylanilin	245	243,1	32	1671	1316
n-Oktan	125,5	186,3	26	1639	1396
n-Butylalkohol	108	102,1	15	1579	1469
Diäthylamin	55	109,0	16	1592	1468
Butylamin	65	97,7	16	1638	1507
Propylenglycol . . .	189	85,2	13	1808	1526
Propionaldehyd . . .	49	75,4	10	1436	1326
m-Kresol	206	123,2	16	1557	1299
o-Xylol	141	138,5	18	1517	1299
m- „	138	139,8	18	1497	1287
p- „	138	140,2	18	1495	1284
o-Kresol	191	121,5	16	1445	1317
Methylpropyläther . .	38,9	105,1	15	1518	1428

Wie man sieht schwanken die Zahlen C für die verschiedenen Stoffe innerhalb ziemlich enger Grenzen. Die Schwankungen von C beim Siedepunkte sind etwas geringer als die beim Nullpunkt, sie liegen zwischen 1284 für p-Xylol und 1526 für Pro-

pylenglycol; sie betragen im allgemeinen nicht mehr als 5% vom Mittelwert 1380.

Sobald jedoch andere Atome als C, H und O in der Molekel vorhanden sind, ändert sich die Konzentration ganz erheblich. Es seien dafür einige Chlorderivate angeführt.

Äthylidenchlorid . .	59	88,9	8	966,3	890
Äthylenchlorid . .	83	85,3	8	1035	938
Chlortoluol . . .	160	134,9	15	—	1112
Benzylchlorid . . .	175	133,5	15	—	1124
Chloroform . . .	—	84,5	5	641	592
Kohlenstofftetrachlorid	—	103,7	5	531	482

Das Eintreten von Chloratomen verringert also die Konzentration bedeutend, sodaß wir beim Kohlenstofftetrachlorid nur etwa noch den dritten Teil des bei den Estern gefundenen Wertes haben.

Betrachten wir dagegen die MV in den beiden obigen Tabellen, so ist irgendwelche in die Augen fallende Sonderstellung einzelner Stoffgruppen nicht zu erkennen. Außerdem bietet der Begriff der Atomkonzentration noch den Vorteil, daß er eine einfache anschauliche Bedeutung besitzt und von der Frage nach der Assoziation eines Stoffes nicht berührt wird. Denn da C durch Division der Zahl der in der Molekel enthaltenen Atome durch das Molekularvolumen erhalten wird, so hebt sich ein etwa vorhandener Assoziationsfaktor x weg, weil er die Zahl der Atome wie das Molekularvolumen, das Produkt aus $M \cdot x$ und $\frac{1}{d}$, betrifft.

Wärmeausdehnung und Kompressibilität.

Die Atomkonzentration läßt einen deutlichen Zusammenhang mit den Volumänderungen unter dem Einfluß von Temperatur und Druck erkennen. In der folgenden Tabelle sind solche Stoffe zusammengestellt, für die die betreffenden Größen zu beschaffen waren. Für die Kompressibilität liegen leider einheitliche Ergebnisse für eine größere Anzahl von Stoffen nicht vor. Ich habe versucht, aus den in den Tabellen von Börnstein-Landolt zusammengestellten Werten, die sich sowohl auf verschiedene Temperatur

wie auf verschiedene Druckintervalle beziehen, durch Interpolation ein einigermaßen vergleichbares Material zu erhalten. Da eine Interpolation auf gleiche Drucke in vielen Fällen kaum möglich war, so sind die Zahlen nur bis auf einige Prozent vergleichbar. Für die Ausdehnungskoeffizienten α steht auch nur wenig einheitliches Material zur Verfügung, so daß nur für wenig Stoffe alle in Betracht kommenden Größen gleichzeitig vorhanden sind. Der Kompressibilitätskoeffizient ist mit β bezeichnet, die Atomkonzentration bei der besonders angegebenen Temperatur mit C, die beim Siedepunkt mit C_K. Da, wie wir bereits gesehen haben, besonders die letzteren Zahlen ein charakteristisches Verhalten zeigen, werden wir sie in folgenden allein zum Vergleich heranziehen.

	$\alpha \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^6$	C bei	t_1^0	C_K
Essigsaures Methyl . .	135	118	1315	25°	1321
„ Äthyl . .	137	123	1375	25°	1315
Buttersaures Methyl .	—	102	1489	25°	1337
„ Ätkyl . .	—	105	1539	25°	1326
„ Butyl . .	—	103	1518	0°	1293
„ Amyl . .	—	97	—	—	1323
Valeriansaures Methyl	—	103	1569	0°	1340
„ Äthyl .	—	107	1785	0°	1340
„ Butyl .	—	103	2253	0°	1323
„ Amyl .	—	98	2492	0°	1314
Pentan	159	342	1478	17°	1450
Hexan	—	159	1507	18°	1429
Heptan	122	134	1599	17°	1415
Oktan	112	121	1639	0°	1396
Hexadekan	—	75	1712	18°	1594
Äther	163	189	1435	25°	1422
Aceton	—	133	1463	0°	1295
Benzol	124	96	1344	25°	1251
Toluol	109	99	1402	25°	1272
Methylalkohol . . .	122	123	1479	25°	1406
Äthylalkohol . . .	110	138	1532	25°	1446
Propylalkohol . . .	—	121	1609	25°	1477
Isobutylalkohol . .	—	126	1621	25°	1472
Amylalkohol . . .	93	117	1668	20°	1468
Äthylbromid . . .	—	124	459	25°	—
Schwefelkoklenstoff . .	121	93	496	25°	—
Chloroform	126	136	641	25°	592
Tetrachlorkohlenstoff .	—	96	531	25°	482
Wasser	18	49	1662	25°	1598
Glycerin	50	27	1925	15°	—

Da insbesondere die Vergleichbarkeit der Kompressibilitätskoeffizienten nicht sehr sicher ist, so können nur aus den extremen Werten oder aus dem Verhalten ganzer Reihen sichere Schlüsse gezogen werden. So schwanken die Kompressibilitätskoeffizienten der Ester sehr wenig. Dieselbe Tatsache ergibt sich für die Atomkonzentration C_k. Wenn ein Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht, so läßt sich vermuten, daß die Kompressibilität mit wachsender Atomkonzentration abnimmt. Die Konzentration wächst aber mit steigendem Druck, also müßte auch die Kompressibilität mit steigendem Druck abnehmen, was tatsächlich der Fall ist. Ferner steht hiermit im Einklang, daß die Kompressibilität mit wachsender Temperatur zunimmt und die Konzentration abnimmt. Auch der Verlauf in homologen Reihen entspricht diesen Vorstellungen. Je höher man in einer Reihe hinaufgeht, um so weniger ändert sich die Konzentration; wie man aus der Tabelle sieht, ändern sich auch die Konzentrationen immer weniger. Deutlich ist der Zusammenhang bei Wasser und Glycerin. Beide haben eine hohe Konzentration und einen kleinen Kompressibilitätskoeffizienten, Glycerin hat die beiden extremsten Werte.

Fast genau so wie bei der Kompressibilität liegen die Verhältnisse bei der Wärmeausdehnung, und das oben gesagte kann fast unverändert auf den Ausdehnungskoeffizienten α übertragen werden. Insbesondere liegen die extremen Werte der Kompressibilität und der Ausdehnung immer mit den extremen Werten der Atomkonzentration zusammen und in homologen Reihen ist der Verlauf meist gleichsinnig.

Die Volumänderung bei der Bildung flüssiger Gemische und die Eigenschaften der Komponenten.

Nachdem wir die Volumänderungen unter dem Einfluß von Temperatur und Druck verfolgt haben, wenden wir uns den Volumänderuugen beim Mischen zweier Flüssigkeiten zu, welche

Gegenstand der experimentellen Untersuchungen waren. Hier haben wir es mit Volumänderungen zu tun, die bei konstantem äußeren Druck und konstanter Temperatur erfolgen. Der oben bereits erwähnte empirisch gefundene Zusammenhang zwischen diesen Volumänderungen und dem Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten ist folgender: Ist der Ausdehnungskoeffizient der Komponente mit der größeren Dichte größer als der der anderen Komponente, so tritt Dilatation ein, ist er kleiner, Kontraktion. Sind die Ausdehnungskoeffizienten der beiden Stoffe gleich, so tritt keine Volumänderung ein. Wir haben also folgende Möglichkeiten für ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten mit den Ausdehnungskoeffizienten α_1 und α_2 und mit verschiedenen Dichten, dargestellt in einer Tabelle:

	Stoff mit größerer		kleinerer Dichte	Volumänderung
I.	α_1	größer als	α_2	Dilatation
II.	α_1	kleiner als	α_2	Kontraktion
III.	α_1	gleich	α_2	keine

In den folgenden Tabellen ist das vorliegende Zahlenmaterial zusammengestellt. Tabelle I und II entsprechen den beiden ersten Möglichkeiten. Für den Fall III sind keine Beispiele gegeben, denn daß in diesem Falle keine Volumänderung eintritt, ist bekannt. Man weiß, daß Stoffe, die sich so nahe stehen, daß ihre Ausdehnungskoeffizienten gleich sind, in Mischung ihre Eigenschaften unverändert behalten*). Dagegen sind in einer weiteren Tabelle diejenigen Lösungen zusammengestellt, die sich der obigen Gesetzmäßigkeit nicht fügen nach den vorliegenden Ergebnissen. Die Ausdehnungskoeffizienten sind größtenteils dem Lehrbuch der praktischen Physik von F. Kohlrausch (1911) entnommen; sie gelten für 18°.

*) Siehe Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Leipzig 1907.

I. Dilatation.

	$a_1 \cdot 10^5$		$a_2 \cdot 10^5$		Maximale Volumänderung in %
Schwefelkohlenstoff	121	Alkohol . . .	110	+	1
Äthylacetat . .	137	Benzol	124	+	
Chloroform . .	126	„	124	+	0,3
Toluol	109	Terpentin . . .	094	+	0,2
Schwefelkohlenstoff	121	Toluol	109	+	0,4
Chloroform . .	126	Schwefelkohlenstoff	121	+	0,7
„ . .	126	Alkohol . . .	110	+	0,6

II. Kontraktion.

Wasser . . .	018	Alkohol . . .	110	—	0,9
Alkohol . . .	110	Äther	163	—	0,9
Anilin	085	Aceton	131	—	
Chloroform . .	126	„	131	—	2,2
Äthyljodid . . .	116	Äthylacetat . .	137	—	
Benzol	124	Äther	163	—	0,6
Nitrobenzol . .	085	Benzol	124	—	0,1
„ . .	085	Toluol	109	—	0,3
„ . .	085	Äthylacetat . .	137	—	0,7
Äthylbenzoat . .	091	Toluol	109	—	0,15
„ . .	071	Äthylbutyrat . .	130	—	0,1
Glycerin . . .	050	Alkohol . . .	110	—	1,0
Wasser	018	Methylacetat . .	135	—	1,4
Chloroform . . .	126	Äther	163	—	1,3
Benzol	124	Aceton . . .	131	—	

Folgende Gemische nehmen eine Ausnahmestellung ein:

Schwefelkohlenstoff	121	Aceton . . .	121	+	
„	121	Benzol . . .	123	+	
Essigsäure . . .	107	Anilin	085	—	
Benzol	124	Toluol	109	—	
Glycerin . . .	050	Wasser . . .	018	—	1,4
Glycol	066	„ . . .	018	—	1,2
Aceton	131	Äther . . .	163	+	1,1

Die abgeleitete Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten der Mischung und der Volumänderung bewährt sich also in weitem Umfang. Von den Stoffen, die eine Ausnahmestellung einnehmen, zeichnen sich die ersten vier Stoffpaare durch eine so geringe Differenz der Ausdehnungskoeffizienten oder Dichten aus, daß auf Grund dieser Zahlen eine sichere Entscheidung nicht möglich ist. Denn die Angaben über Volumänderung und Ausdehnungskoeffizienten stammen aus verschiedenen Quellen, sie beziehen sich also auf verschiedene Präparate, und meist auch auf etwas verschiedene Temperaturen. Dagegen kann die Ausnahmestellung der letzten drei Gemische nicht durch einen Mangel des Zahlenmaterials erklärt werden, da hier die Volumänderungen sehr groß sind. Bei diesen Gemischen ist folgendes leicht bemerkbar. Die Komponenten des Glycerin-Wasser- und des Glycol-Wasser-Gemisches, welche Kontraktion zeigen, haben die niedrigsten Ausdehnungskoeffizienten, die in den obigen Tabellen vorkommen, und die Komponenten des Aceton-Äther-Gemisches, das Dilatation zeigt, haben nahezu die höchsten. Außerdem sind auch chemische Vorgänge nicht berücksichtigt worden. Es ist also verständlich, daß einige Gemische ein abweichendes Verhalten zeigen. Die Tatsache jedoch, daß die abgeleitete Gesetzmäßigkeit in einer so großen Anzahl von Fällen sich bestätigt, zeigt, daß die Vernachlässigung anderer Faktoren für eine erste Orientierung zulässig ist. Die Vernachlässigungen machen sich erst bemerkbar bei Stoffen, bei denen verschiedene Eigenschaften extreme Werte besitzen.

Eine einheitliche Untersuchung der Volumänderungen von Mischungen und gleichzeitige Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten bei derselben Temperatur dürfte den obigen Zusammenhang noch deutlicher hervortreten lassen, und bei Berücksichtigung der bisher vernachlässigten Größen dürften auch quantitative Beziehungen aufgedeckt werden. Bereits aus den obigen Tabellen ist ja zu erkennen, daß die Volum-

änderungen im allgemeinen um so größer sind, je größer die Differenzen zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und Dichten der Komponenten sind. Zunächst ist jedoch wichtig, daß man auf Grund der Eigenschaften der Komponenten einer Mischung den Sinn der Volumänderung angeben kann in den weitaus meisten Fällen. Bisher war man sich über die Ursachen, die den Sinn der Volumänderung bestimmen, unklar. Es ist von E. Biron*) eine Theorie aufgestellt worden, die unter Einführung spezifischer Konstanzen für jedes einzelne Gemisch den Verlauf der Volumänderung mit der Konzentration der Komponenten zu verfolgen gestattete; ähnliche Theorien sind auch von anderen aufgestellt worden. Bei Erörterung des Molekularzustandes sind geradezu gegensätzliche Vorstellungen zutage getreten. So ist molekulare Assoziation von manchen für Kontraktion**), von anderen für Dilatation***) als Ursache angesehen worden. Dabei beziehen sich alle diese Theorien immer nur auf einzelne Gemische. Eine Erklärung der Volumänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten aus den Eigenschaften der Komponenten ist bisher überhaupt noch nicht versucht worden.

Das Verhalten der Gase steht mit unserer obigen Auffassung vollständig im Einklang. Hier haben wir die einfachsten Verhältnisse. Alle Gase haben, solange sie genügend hoch über dem Siedepunkt sich befinden, gleiche spezifische Wärme und geben beim Mischen keine Wärmetönung. Ferner haben sie die gleichen Ausdehnungskoeffizienten. Entsprechend dem Fall III auf Seite 72 geben sie beim Mischen keine Volumänderung.

---

*) E. Biron, Über die Wechselwirkung der Stoffe in Lösungen. Russ. Phys. Chem. J. 41, S. 569—586, 1909; 42, 2, S. 167—188, 188—194, 1910.

**) Dolezalek, Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. 64, S. 727—747, 1908.

***) Van Laar, Über die teilweise Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle. Zeitschr. f. phys. Chem. 31, S. 1—16, 1899.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Dichten normaler Lösungen einer großen Anzahl flüssiger Stoffe in flüssigen, fester Stoffe in flüssigen und in geringem Umfang auch fester Stoffe in festen bestimmt und unter anderem die von einem Mol des gelösten Stoffes ersetzten Mole des Lösungsmittels berechnet. Es zeigte sich, daß die Zahlen der ersetzten Mole nur dann annähernd gleich sind, wenn die gelösten Stoffe nahe verwandten Stoffgruppen angehören, wie z. B. die Monoderivate des Benzols. Sonst werden verschiedene Mole des Lösungsmittels ersetzt; die betreffenden Zahlen stehen etwa im Verhältnis der Molekularvolumina und dies Verhältnis ist nur wenig abhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes und der Natur des Lösungsmittels.

Ferner wurde auch die Löslichkeit einiger fester Stoffe und das Verhalten einiger Lösungen fester Stoffe bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

2. Die mit dem Lösungsvorgang von flüssigen Stoffen in flüssigen verbundenen Volumänderungen sind gering und ein bestimmter Einfluß der Stoffe als Lösungsmittel oder als gelöster Stoff nicht zu erkennen. Bei Lösungen von festen Stoffen in flüssigen sind die meist positiven Volumänderungen größer; sie sind bisher bei organischen Stoffen niemals untersucht worden. In erster Linie scheinen sie auf die Änderung des Aggregatzustandes zurückzuführen zu sein. Dabei lassen in den meisten Fällen sowohl das Lösungsmittel wie der gelöste Stoff ein charakteristisches Verhalten erkennen.

3. Der Ausdehnungskoeffizient und der Kompressibilitätskoeffizient gehen annähernd parallel mit der mittleren Atomkonzentration, dem reziproken Wert des mittleren Atomvolumens. Diese Größe bietet auch an sich einiges Interesse; sie dürfte für viele Untersuchungen geeigneter sein als das Molekularvolumen. Für homologe Reihen ist entsprechend dem konstanten Atomvolumen derselben die Atomkonzentration beim Siede-

punkt nahezu konstant, und für alle anderen Stoffe, die nur C, H und O enthalten schwankt sie nur innerhalb ziemlich enger Grenzen.

Es scheint möglich auf Grund der Eigenschaften der Komponenten eines Gemisches, insbesondere auf Grund der Ausdehnungskoeffizienten, zu entscheiden, ob Kontraktion oder Dilatation eintritt. In allen bekannten Fällen von Volumänderung, die darauf untersucht werden konnten, ergab sich eine von der gefundenen Regel abweichende Volumänderung nur bei drei Gemischen, bei denen vermutlich chemische Vorgänge eine Rolle spielen.

Literaturverzeichnis.

Die Arbeiten sind innerhalb jedes der beiden Teile der Zeit nach geordnet.

1.

Arbeiten, welche Angaben über Dichten von Lösungen von Nicht-Elektrolyten enthalten, mit besonderer Berücksichtigung von Volumänderung.

1. Bussy und Buignet, Untersuchungen über die durch Mischung von Flüssigkeiten verschiedener Natur hervorgebrachten Temperaturänderungen.
   Compt. Rend. 59 II, S. 673, 1864; 64 I, S. 330, 1867.
2. J. H. Schüller, Untersuchungen über die spezifischen Wärmen der Flüssigkeitsgemische.
   Diss. Bonn, 1869.
3. C. Vinant und Delachanal, Bemerkung über einige Eigenschaften von Mischungen des Methylcyanids mit gewöhnlichem und mit Methylalkohol.
   Ann. Chim. Phys. 20, S. 207, 1880.
4. F. D. Brown, Volumen von flüssigen Gemischen.
   J. chem. Soc. 39, S. 102—213, 304—307, 1881.
5. F. Guthrie, Einige Wärme- und Volumänderungen von Mischungen.
   Phil. Mag. (5), 8, S. 495—517, 1884.
6. G. Th. Gerlach, Über Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser.
   Fres. Zeit. 24, S. 487—532, 1885.
7. F. Brown, Untersuchungen über die Löslichkeit fester Körper und die den Vorgang der Lösung begleitenden Volum- und Energieänderungen.
   Zeitschr. f. phys. Chem. 1, S. 259—272, 1887.
8. G. Th. Gerlach, Sammlung der spezifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.
   Zeitschr. f. anal. Chem. 28, S. 466—524, 1889.
9. Buchkremer, Über die beim Mischen von zwei Flüssigkeiten stattfindende Volumänderung und deren Einfluß auf das Berechnungsvermögen.
   Diss. Bonn, 1890 (enthält Angaben über einige noch ältere Literatur) und Zeitschr. f. phys. Chem. 6, S. 161—186, 1890.

10. F. Schütt, Über die Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben.
Zeitschr. f. phys. Chem. 9, S. 349—377, 1892.

11. C. E, Linebarger, Über die spezifischen Gewichte von Mischungen normaler Flüssigkeiten.
Amer. Chem. J. 18, S. 429—453, 1896.

12. Dunstan, Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen.
Zeitschr. f. phys. Chem. 49, S. 590—596, 1904.

13. C. L. Speyer, Löslichkeit von einigen Kohlenstoffverbindungen und die Dichten ihrer Lösungen.
J. Amer. 146. S. 293—302, 1896.

14. J. P. Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation.
Leipzig, 1906.

15. V. F. Heß, Volumänderung von Flüssigkeitsgemischen. Berücksichtigung des Einflusses derselben auf das Brechungsvermögen. (Eine Modifikation der Pulferichschen Formel.)
Wien. Ber. 65, IIa, S. 459, 1906.

16. F. Dolezalek, Zur Theorie binärer Gemische und konzentrierter Lösungen.
Zeitschr. f. phys. Chem. 64, S. 727—747, 1908.

17. E. Biron, Über die Wechselwirkung der Stoffe in Lösungen.
Russ. Phys. Chem. J. 41, S. 569—586, 1909; 42, 2, S. 167—188, 188—194, 1910.

18. F. Schwers, Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Äthylglycols und seiner wässrigen Lösungen.
Rec. trav. chim. Pays-Bas, 28, S. 42—67, 1909.

19. — Über die Dichte des Alkohols mit Wasser.
Rec. trav. chim. Pays-Bas, 28, S. 261—266, 1909.

20. F. Schwers, Neue Beiträge zur Kenntnis der Lösungen.
1. Teil. Zeitschr. f. phys. Chem. 75. S. 357—364, 1911.
2. Teil. Zeitschr. f. phys. Chem. 75, S. 365—368, 1911.
[Rec. trav. chim. Pays-Bas 29, S. 340—354, 1910.]

21. F. Schwers, Die Dichte und der Berechnungsindex von Lösungen. Neue Beiträge zum Studium der Lösungen.
J. de. Chim. Phys. 8, S. 630—697, 1910; 9, S. 15—100, 1911.

22. J. C. Hubbard, Physikalische Eigenschaften binärer Gemische.
Phys. Rev. 31, S. 740—765, 1910 und Zeitschr. f. phys. Chem., 74, S. 207—239, 1910.

23. O. Tumlirz, Über die Volumkontraktion, das Dichtmaximum und den Binnendruck der Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.
Wien. Ber. 19 IIa, S. 393—417, 1910.
24. Dan Tyrer, Das Volumen des gelösten Stoffes in der Lösung.
J. chem. Soc. 97, II, S. 2620—2634, 1910.
25. Dan Tyrer, Das Volumen des gelösten Stoffes in der Lösung. II. Teil. Der Einfluß der molekularen Assoziation, Solvation und Dissoziation.
J. chem. Soc. 991, S. 871—880, 1911.
26. F. Schwers, Über die Dichte des flüssigen Zuckers und seiner wässrigen Lösungen.
Rec. Trav. Chim. 30, S. 225—237, 1911.
27. V. Polowzow, Zur Frage nach den Ursachen des inneren Druckes in Lösungen.
Zeitschr. f. phys. Chem. 75, S. 513—526, 1911.
28. Deutschmann, Die Volumänderung binärer Gemische.
Diss. Berlin, 1912.
29. O. Faust, Die innere Reibung von Flüssigkeiten, ihre Abhängigkeit von der Temperatur und die Verwandschaft der inneren Reibung von Flüssigkeiten mit ihrem Dampfdruck.
Zeitschr. f. phys. Chem. 79, S. 97—123, 1912.
30. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.
Berlin, 1912.
31. F. Dolezulek und A. Schulze, Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. IV. Das Gemisch: Äthyläther-Chloroform.
Zeitschr. f. phys. Chem. 83, S. 45—78, 1913.

2.

Arbeiten welche die Beziehungen zwischen Dichte und anderen Eigenschaften oder dem Molekularzustand von Flüssigkeiten und Lösungen behandeln, soweit nicht schon im ersten Teil erwähnt.

32. Wüllner, Über die Beziehungen zwischen Brechungsexponenten des Lichtes und Körperdichte.
Pogg. Ann. 133, S. 1, 1868.
33. D. Konowalow, Über die Dampfspannung der Flüssigkeitsgemische.
Ann. d. Phys. und Chem. 14, S. 34, 219, 1881.
34. W. Ramsay und E. Aston, Die molekulare Oberflächenenergie der Ester und ihre Änderung mit der chemischen Konstitution.
Zeitschr. f. phys. Chem. 15, S. 89—105, 1884.

35. W. Ramsay, Die Komplexität und Dissoziation von Flüssigkeitsmolekeln.
Zeitschr. f. phys. Chem. 15, S. 108—116, 1894.
36. C. M. Guldberg, Das Molekularvolumen beim absoluten Nullpunkt.
Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 1—17, 1886.
37. W. Alexejew, Über Lösungen.
Ann. d. Phys. und Chem. 28, S. 305—338, 1886.
38. Dobriner, Über die Siedepunkte und spezifischen Volumina der normalen Fettalkohole.
Ann. d. Chem. 243, S. 1—31, 1888.
39. Pinette, Siedepunkte und spezifischen Volumina einiger Phenole und Phenoläther.
Ann. d. Chem. 243, S. 32—63, 1888.
40. Lossen, Bemerkungen zu den Arbeiten von Dobriner und Pinette.
Ann. d. Chem. 243, S. 64—103, 1888.
41. E. Elsässer, Über die spezifischen Volumina der Ester.
Ann. d. Chem. 218, S. 302—338, 1883.
42. C. M. Guldberg, Über die Gesetze der Molekularvolumina und Siedepunkte.
Zeitschr. f. phys. Chem. 5, S. 374—382, 1890.
43. Horstmann, Raumerfüllung fester und flüssiger Körper.
In Groham-Otto, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. I, 3. Braunschweig 1893.
44. W. Ramsay und J. Shields, Über die Molekulargewichte der Flüssigkeiten.
Zeitschr. f. phys. Chem. 12, S. 433—475, 1893.
45. E. Paterno und C. Montemartini, Über die Volumänderung von Flüssigkeitsgemischen in Beziehung zum kryoskopischen Verhalten.
Gazzetta Chimica Italiana 24, S. 179, 1894.
46. P. Drude und W. Nernst, Über die Elektrostriktion durch freie Jonen.
Zeitschr. f. phys. Chem. 15, S. 79—85, 1894.
47. J. Traube, Molekulargewichte fester, flüssiger und gelöster Stoffe.
Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, S. 338—347, 1895.
48. J. Traube, Über die Ursachen des osmotischen Druckes und der Jonisation.
Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, S. 323—337, 1895.
49. J. D. van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes.
Leipzig 1899.

50. J. J. van Laar, Über die teilweise Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle.
Zeitschr. f. phys. Chem. 31, S. 1—16, 1899.
51. J. Traube, Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie.
Zeitschr. f. anorg. Chem. 37, S. 225—242, 1903.
52. O. Scarpa, Die Viskosität der Lösungen von Wasser und Phenol.
J. de Chim. Phys. 2, S. 447—451, 1904.
53. P. Walden, Über organische Lösungsmittel. 9. Teil: Elektrostriktion.
Zeitschr. f. phys. Chem. 60, S. 87—100, 1907.
54. G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen.
Hamburg und Leipzig, 1907.
55. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung.
Leipzig 1907.
56. K. Drucker, Grundlagen einer allgemeinen Zustandsgleichung.
Zeitschr. f. phys. Chem. 68, S. 616—636, 1909.
57. G. Bruni und M. Amadoni, Über das Molekulargewicht des Wassers in verschiedenen Lösungsmitteln.
Gazzetta Chimica Italiana, 40 II, S. 1—8, 1910.
58. W. E. Turner, Molekulare Assoziation und ihre Beziehung zu elektrischer Dissoziation. Die molekulare Komplexität von halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen.
J. chem. Soc. 99, S. 880—910, 1911.
59. A. Schulze, Die spezifische Wärme binärer Gemische.
Verh. d. D. Phys. Ges. 14, S. 189—210, 258—274, 344—355, 1912.
60. E. Biron, Theorie der Kompression bei den Mischungen normaler Flüssigkeiten.
Russ. Phys. Chem. 44, 1264—1312, 1912.
61. Dan Tyrer, Ein Studium der Methoden zur Bestimmung der Assoziationsfaktoren der Flüssigkeiten.
Zeitschr. f. phys. Chem. 80, S. 50—60, 1912.
62. O. Stern, Zur Theorie des osmotisehen Druckes und über die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes für konzentrierte Lösungen von CO_2 in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen.
Zeitschr. f. phys. Chem. 81, S. 441—478, 1913.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5

1. Teil.

Experimentelles 7
Berechnung 11
Tabellen 14
Einige Bemerkungen zum experimentellen Teile . . 42
Lösungen von flüssigen Stoffen in flüssigen 45
Lösungen von festen Stoffen 48

2. Teil.

Volumänderung beim Lösen 50
Volumänderung beim Lösen von flüssigen Stoffen in flüssigen 50
Volumänderung beim Lösen von festen Stoffen in flüssigen 52
Lösungen fester Stoffe bei verschiedenen Temperaturen 56
Tabellen 57
Löslichkeit fester Stoffe 59
Volumänderung bei Bildung von festen Lösungen 64
Atomkonzentration 66
Wärmeausdehnung und Kompressibilität 69
Die Volumänderung bei der Bildung flüssiger Gemische und die Eigenschaften der Komponenten 71
Zusammenfassung 76
Literaturverzeichnis 78
Lebenslauf 84

Lebenslauf.

Ich, Robert Ernst Kröber, evangelisch-lutherischer Konfession, wurde als Sohn des Lehrers Robert Kröber am 21. August 1888 zu Leipzig geboren. Von Ostern 1895 bis Ostern 1899 besuchte ich die 2. höhere Bürgerschule, von da ab 9 Jahre die Thomasschule zu Leipzig und erwarb mir daselbst Ostern 1908 das Reifezeugnis. In dem folgenden Jahre genügte ich als Einjährig-Freiwilliger bei dem 8. Königlich Sächsischen Infanterie-Regiment Nr. 107 meiner Militärpflicht. Am 31. März 1909 wurde ich als Unteroffizier der Reserve entlassen. Ein Jahr darauf leistete ich bei demselben Regiment meine erste Übung ab, an deren Ende ich zum Vizefeldwebel befördert wurde. Im Sommersemester 1908 wurde ich bei der Universität Leipzig als Student der Naturwissenschaften immatrikuliert. Im besonderen widmete ich mich dem Studium der Physik, Chemie und Mathematik. Im Oktober 1910 legte ich in der Königlich Sächsischen Turnlehrerbildungsanstalt zu Dresden die Turnlehrerprüfung ab, nachdem ich vorher an dem Vorbereitungskursus für Studierende der Universität Leipzig teilgenommen hatte. Ein Jahr später leistete ich meine zweite Übung beim Infanterie-Regiment Nr. 107 ab.

An Vorlesungen und Praktiken, sowie Seminarien, habe ich teilgenommen bei den Herren Professoren und Privatdozenten: P. Barth, Böttger, Brahn, Des Coudres, O. Fischer, Fredenhagen, Füchtbauer, Hantzsch, Herglotz, Hölder, Jungmann, Lamprecht, Le Blanc, Lehmann, Miehe, Partsch, Pfeffer, Rohn, Volkelt, J. Wagner, Wiener, Wirth, Wundt.